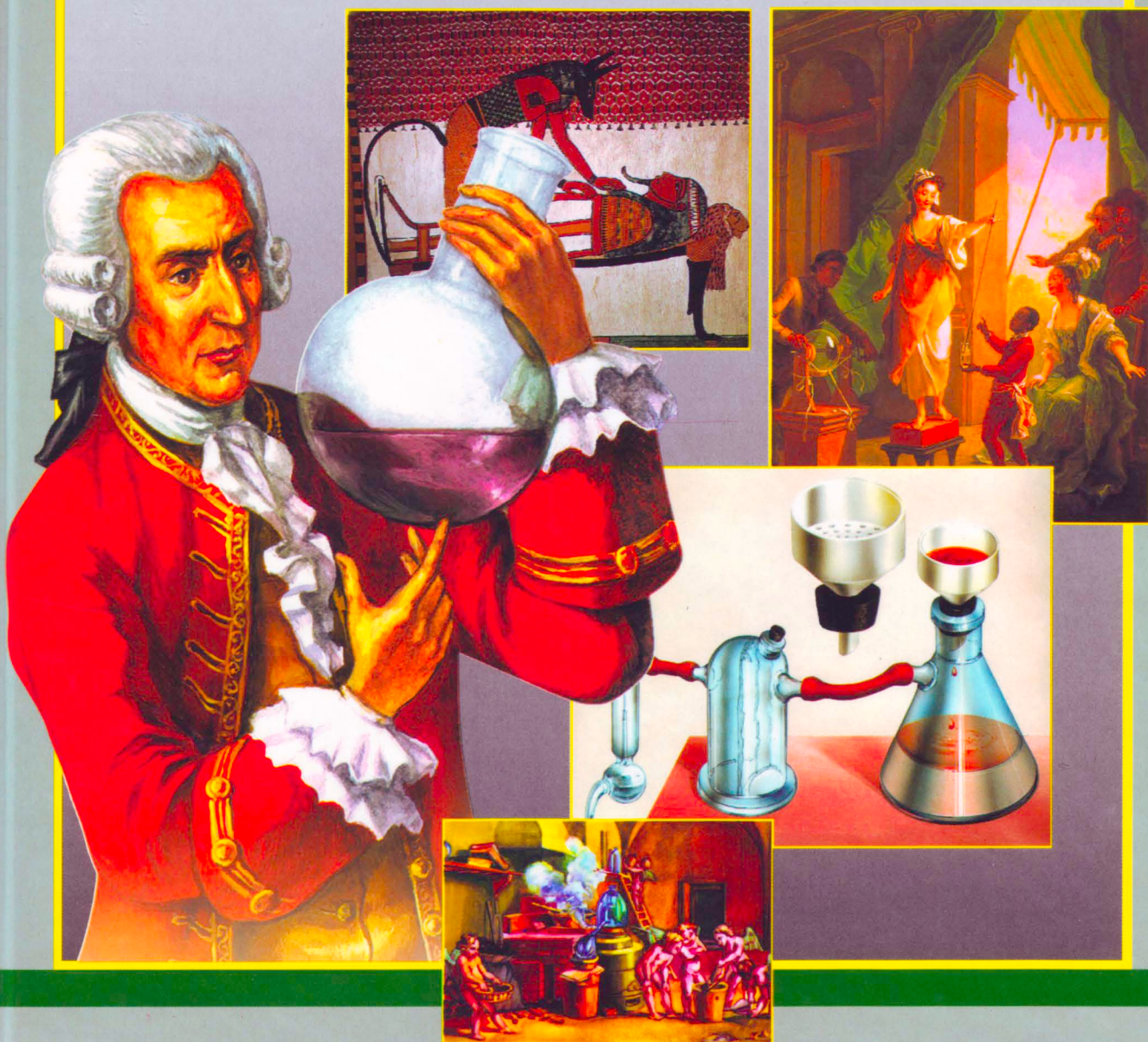


VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Большая Серия Знаний

ХИМИЯ

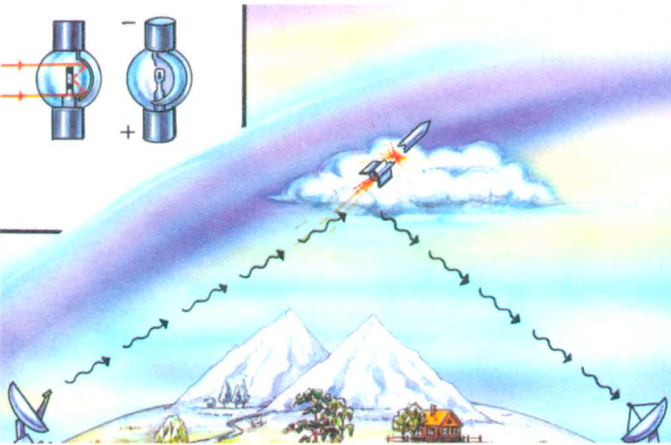
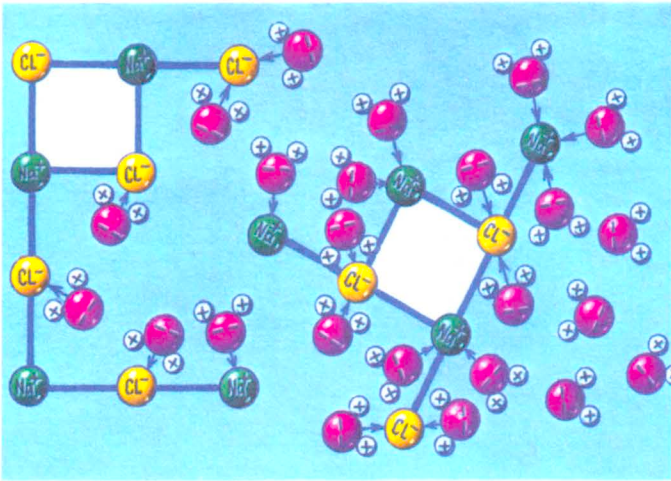




ХИМИЯ



Большая Серия Знаний



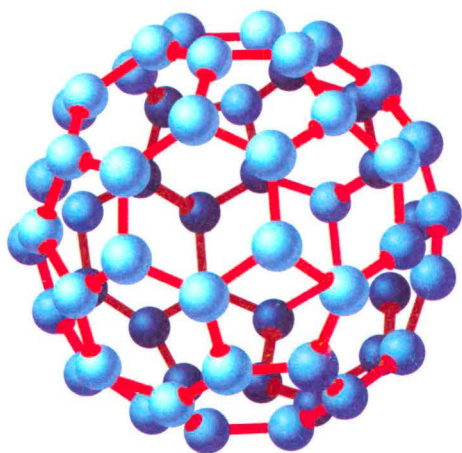
ХИМИЯ

Большая Серия Знаний



Москва 2006

Химия — это наука о веществах и законах, которым подчиняются их превращения. Те, кто создал эту науку, — вначале алхимики, затем врачи и аптекари и, наконец, собственно химики — не щадили сил и здоровья, а порой и жизни в стремлении открыть двери в неизведанное, получить новые вещества и материалы, необходимые людям. Химический микрокосм вмещает не меньше загадок, чем необъятный Макрокосм. Кажется, что вещества живут своей особенной жизнью, таинственной и непостижимой. Какова роль человека в этом мире, как достичь гармонии с окружающей природой — ответ на эти вопросы может дать химия.

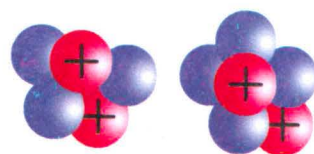


Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение текста, части текста или иллюстраций
без разрешения правообладателя запрещено
и преследуется по закону.

ISBN 5-486-00756-6

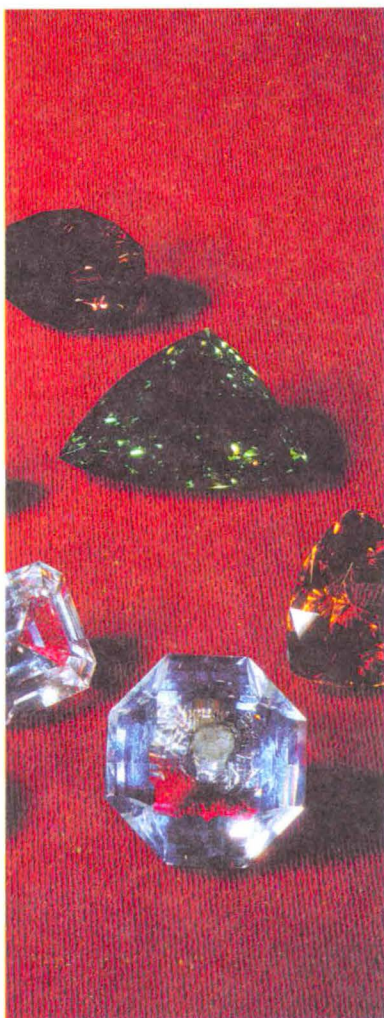
© Коллектив авторов, 2001
© «Русское энциклопедическое товарищество», 2001
© ООО «ТД «Издательство Мир книги», 2006

СОДЕРЖАНИЕ



Слово о химии.	
Атомы. Молекулы.	
Химические реакции	10
ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО	10
МЕНДЕЛЕЕВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН	14
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	18
НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	24



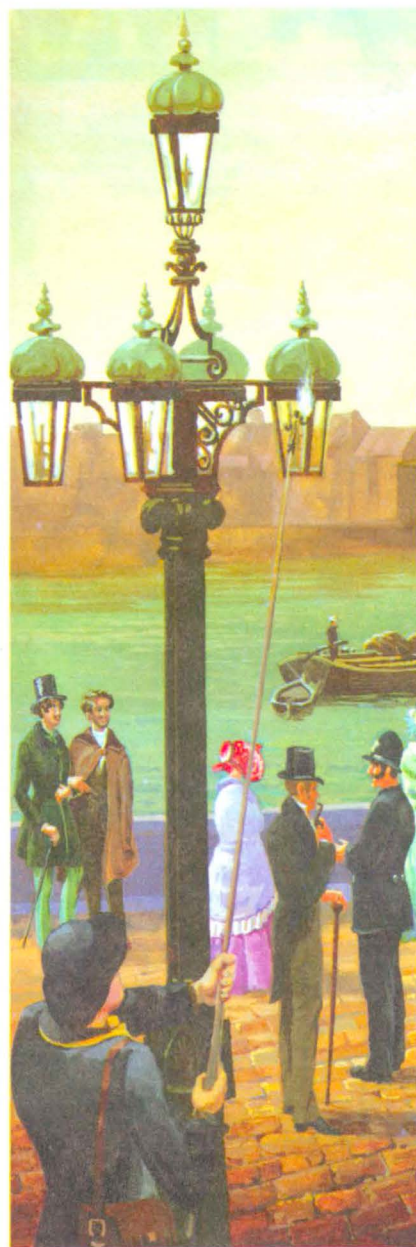


Растворы и кристаллы. Кислоты и основания. Окисление и восстановление

- ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ 29
- ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ
И ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ 32
- ИСТИННЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ 34
- ВОДА И ИОНЫ 37
- ДВУЛИКИЕ ВЕЩЕСТВА.
АМФОТЕРНОСТЬ 44
- ГИДРОЛИЗ 46
- УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА 50
- ЭЛЕКТРОНЫ МЕНЯЮТ ХОЗЯИНА 52
- КОМПАС В ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ МОРЕ 57
- РЯД НАПРЯЖЕНИЙ РАССКАЗЫВАЕТ 59
- БЛУЖДАЮЩИЕ РЕАКЦИИ 62
- КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ 62

Металлы и неметаллы

- ЗОЛОТО: МИФЫ
И РЕАЛЬНОСТЬ 65
- МНИМАЯ ИНЕРТНОСТЬ АЗОТА 67
- ЭЛЕМЕНТ-АГРЕССОР ФТОР 72
- СЕРА И РТУТЬ — ДУХИ МЕТАЛЛОВ 76
- САМЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ 81
- ВЕЗДЕСУЩИЙ НЕМЕТАЛЛ КИСЛОРОД 86



Мир углерода

- УГЛЕРОД И ЕГО ЗНАМЕНИТЫЕ
РАЗНОВИДНОСТИ 91
- НЕФТЬ И ПРИРОДНЫЙ ГАЗ 93
- ЭТИЛЕН И АЦЕТИЛЕН 98
- КАРБИРИРОВАННЫЙ
ВОДОРОД — БЕНЗОЛ 101
- СПИРТЫ 104
- АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ 108
- БЕЛКИ И САХАРА 111
- ЦЕПИ И СЕТКИ ИЗ АТОМОВ УГЛЕРОДА 118

СЛОВО О ХИМИИ

Превращения веществ удивительны и порой невероятно эффектны. К тому же многие химические опыты позволяют сделать очередные шаги к познанию окружающего мира и ответить на извечные вопросы: «как?», «почему?» и «зачем?». ■

Вы начинаете опыты. Простые, но весьма эффективные опыты, описанные далее, требуют не каких-то особых химических навыков, а лишь осторожности, внимания и аккуратности. Главное — соблюдать три простых правила. Первое: не следует экспериментировать с неизвестными веществами. Не забывайте, что и слишком большие количества хорошо известных химических веществ в неумелых руках могут стать опасными.

Второе: прежде чем выполнять любой опыт, надо внимательно прочесть его описание и понять свойства применяемых веществ. Для этого есть учебники и справочники, а также «Химический энциклопедический словарь».

Третье: нужно быть осторожным и предосторожным. Опыты, связанные с горением, образованием дыма и вредных газов, следует показывать там, где это не вызовет неприятных последствий, например под открытым небом. Если во время опыта какие-то вещества разбрасываются или разбрызгиваются, следует обезопасить себя защитными очками либо экраном, посадить зрителей на безопасном расстоянии. Все опыты с сильными кислотами и щелочами надо проводить, надев очки и резиновые перчатки.

Если эти правила будут соблюдены, то все эксперименты пройдут успешно, а химические вещества раскроют очарование своих чудесных превращений. ■

Химия — это наука о веществах и законах, которым подчиняются их превращения. Что влечет человека заниматься химией? Наверное, таинственная сила, заключенная в веществе. Она может быть и целебной, и страшной по своему разрушающему действию. Может подарить тепло и свет, но может погрузить во мрак и холод. А разве не интересны попытки соединить вместе несколько веществ? Что рождается из смеси — новый материал, устойчивый к огню, кислотам и щелочам, не пробиваемый снарядом сплав, невиданная пищевая приправа?..

В наши дни химия стала мощным оружием цивилизации, она снабжает сырьем практически все отрасли промышленности и сельского хозяйства. С ее помощью создаются лекарства и витамины, удобрения и химические средства защиты растений.

Уголь, нефть, газ и руды химия превращает в металлы, бетон и стекло, керамику и многочисленные органические соединения, в том числе такие, каких в природе не было и не могло быть.

Вооруженные знанием химии люди ведут синтез красителей, искусственных волокон, взрывчатых веществ, получают полупроводники и сверхпроводники, топливо для ракетных двигателей, новые строительные материалы. Ядерная энергетика также немыслима без глубокого проникновения в тайны этой науки. ■

Зарождение химии. Трудно сказать, когда и где наши далекие предки впервые стали заниматься химией. Полагают, что примерно пять-шесть тысяч лет назад в древнейших очагах цивилизации — Китае, Египте, Индии и Месопотамии (междуречье Тигра и Евфрата) — уже получали из руд металлы, готовили краски, обжигали глиняные сосуды, использовали травы для лечения ран и болезней.

Термин «химия» появился в IV в. н.э. в греческом языке. Возможно (и к этому склоняется большинство исследователей), это слово происходит от «Кеми» — «Черная страна»; так в глубокой древности называли Египет.

В 332—331 гг. до н.э. в Египте Александром Македонским был основан город Александрия. Здесь существовала академия наук, Александрийский музей, где «священному искусству химии» было отведено особое здание, храм Сераписа — храм жизни, смерти и исцеления.

Этот храм был разрушен фанатиками-христианами в 391 г. н.э., а кочевники-арабы, завоевав Александрию в 640 г., завершили его уничтожение. Арабы-химики ввели вместо названия «химия» иное — «алхимия». Алхимию считали искусством превращения неблагородных металлов (железа, свинца, меди) в благородные (золото и серебро) с помощью особого вещества — «философского камня». Алхимики несколько веков упорно искали способы получения чудодейственного вещества. Даже знаменитый английский физик, математик и астроном Исаак Ньютон (1643—1727) значительную часть жизни посвятил попыткам получить «философский камень». ■

Открытие фосфора. Алхимические представления пошатнулись, когда бывший немецкий солдат, а затем неудачливый купец Хённиг Бранд решил разбогатеть.

В 1669 г. был случайно получен белый фосфор — первый неметалл, открытие которого задокументировано и имеет определенную дату.

После открытия Бранда начались усиленные поиски новых химических элементов. Только между 1748 и 1798 гг. было обнаружено 14 новых металлов и 6 неметаллов. Открытию химических элементов способствовала модернизация лабораторного оборудования: в это время появились стеклянная мерная посуда, резиновые пробки и шланги, платиновые чашки и тигли, точные весы. ■

Теория флогистона. В тот же период была разработана и первая химическая теория, объяснявшая процессы горения и разложения веществ, — теория флогистона (от греч. «флогистос» — «воспламеняемый», «горючий»). Ее сформулировал в 1697—1703 гг. немецкий врач Георг Шталь (1659—1734).

Теория флогистона получила широкое распространение, и благодаря ей химия окончательно освободилась от алхимических представлений. По мнению Шталя, флогистон — материальная субстанция, составная часть любого горючего тела. Он выделяется при горении или прокаливании веществ и, соединяясь с воздухом, образует пламя. Знаменитые химики тех времен — Михаил Васильевич Ломоносов, Карл Шееле, Джозеф Пристли, Генри Кавендиш — искали способы выделения флогистона из различных веществ, но так и не смогли его обнаружить.

Ломоносов, например, допускал, что флогистон — материальное тело, которое состоит из мельчайших частиц (корпускул).

Теория флогистона была опровергнута работами французского химика Антуана Лавуазье (1743—1794), который в 1775 г. открыл кислород. Уголь, сгорая, соединяется с кислородом и переходит в диоксид углерода CO_2 . Этот же газ, а вовсе не флогистон, выделяется при прокаливании карбонатов кальция и магния. ■

Органическая химия. Главные законы химии. В XVIII в. и в начале XIX в. происходит формирование теоретических основ химии, ее главных законов. В 1748 г. Ломоносов, а в 1781 г. Лавуазье доказали, что общая масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна общей массе продуктов реакции. В 1803 г. английский химик и физик Джон Дальтон (1766—1844) ввел в употребление фундаментальное понятие атомного веса (массы) и установил закон кратных отношений. Сейчас этот закон читается так: если два химических элемента образуют несколько соединений, то количества атомов одного элемента, приходящиеся на одно и то же количество атомов другого, относятся как целые числа. Например, в оксидах азота NO и NO_2 отношение $\text{N}:\text{O}$ равно соответственно 1:1 и 1:2.

В 1801—1808 гг. между химиками разных стран разгорелся ожесточенный спор, начало которому положили французы Клод Бертолле (1748—1822) и Жозеф Пруст (1754—1826). Первый утверждал, что продукты химических реакций не имеют постоянного состава. Второй считал доводы Бертолле несостоятельными и писал в одной из статей: «Японская киноварь (киноварь — природный сульфид ртути HgS . — *Прим. ред.*) имеет такой же относительный состав, как и испанская». Все химики разделились на два лагеря. Диспут закончился победой Пруста, который доказал, что каждое определенное химическое соединение, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же химических элементов, причем соотношение их масс постоянно. После 1808 г. большинство химиков того времени признали закон постоянства состава всеобщим законом природы.

Алхимиком был и выдающийся английский философ XIII в., монах францисканского ордена Роджер Бэкон. Он проделал немало опытов в поисках способов превращения одних веществ в другие. За отказ открыть секреты получения золота (которых он не знал) Бэкон был осужден соборьями по вере и провел в церковной темнице 15 лет. По велению генерала ордена сочинения монаха-естествоиспытателя в наказание были прикованы цепями к столу в монастырской библиотеке в Оксфорде.

Человечество тысячелетиями по крупицам накапливало химические знания. Первый удар по бесплодным поискам алхимиков был нанесен в XVI в. Немецкий врач и естествоиспытатель Теофраст Парацельс (1493—1541) призвал всех алхимиков заниматься синтезом лекарственных средств, а не искать то, что в природе существовать не может. Парацельс одним из первых начал использовать в медицинской практике препараты ртути, свинца, сурьмы, меди и мышьяка.

К этому времени считалось, что в природе существуют только десять элементов-металлов (золото, серебро, железо, медь, олово, свинец, ртуть, цинк, висмут и сурьма) и три элемента-неметалла (углерод, мышьяк и сера), из которых состоят все остальные вещества. ■

Создание химической номенклатуры.

В 1786 г. родился «химический язык», появились первые научные названия химических веществ. Четыре французских ученых — Луи Гитон де Морво, Антуан Лавуазье, Клод Бертолле и Антуан Фуркруа — разделили все известные им химические элементы на металлы и неметаллы, отнесли соединения металлов к кислородом к основаниям, а кислородные соединения неметаллов — к кислотам. Вещества, получающиеся при взаимодействии кислот и оснований, были названы солями.

В 1814 г. шведский химик Йенс Берцелиус (1779—1848) ввел в употребление латинские символы для обозначения химических элементов и первые химические формулы соединений. Он же предложил обозначать число атомов химических элементов в соединениях цифрой, поставленной вверху справа у символа элемента. Такой способ написания формул сохранялся почти 100 лет, хотя уже в 1834 г. немецкий химик Юстус Либих рекомендовал перенести этот индекс вниз, как это принято сейчас — например в формуле дисульфата калия $K_2S_2O_7$. Однако авторитет Берцелиуса был настолько велик, что химики долго не соглашались с предложением Либиха. Даже известный русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев, славившийся независимостью взглядов, в учебнике «Основы химии» (1903 г.), записал формулу дисульфата калия так: $K^2S^2O^7$ (как, впрочем, и формулы других химических соединений).

В том же 1834 г. впервые было составлено уравнение реакции с использованием символов химических элементов. Это сделал немецкий химик Иоганн Деберейнер (1780—1849). ■

Лишь в XX в. было установлено, что оба ученых были правы. Закон Пруста оказался справедлив только для газообразных и жидких веществ молекулярного строения, чаще всего — органических соединений. К твердым веществам ионного строения закон постоянства состава неприменим: в большинстве случаев они являются нестехиометрическими (соединениями переменного состава). ■

Периодический закон и законы химического равновесия. В 1864 г. норвежские ученые физикохимик Като Гульдберг (1836—1902) и химик Петер Вааге (1833—1900) открыли основной закон химического равновесия — закон действующих масс.

Прошло еще 20 лет, и французский физикохимик Анри Ле-Шателье (1850—1936) установил, что химическим равновесием можно управлять, смещая его вправо или влево. Найденная им закономерность получила название закона смещения химического равновесия (термодинамического равновесия в системе, между компонентами которой происходит химическая реакция), или принципа Ле-Шателье. В соответствии с этим законом при внешнем воздействии на химическую реакцию, находящуюся в равновесии, последнее смещается в сторону, ослабляющую производимое воздействие.

Самым значительным событием XIX в. было открытие Менделеевым в 1869 г. Периодического закона, на основе которого им была составлена Периодическая система химических элементов. Используя эту таблицу, Менделеев предсказал существование и свойства трех не известных тогда химических элементов — «экаалюминия», «экабора» и «экасилиция». Эти элементы были открыты в период с 1875 г. по 1886 г. и названы соответственно галлием Ga, скандием Sc и германием Ge. ■

Катализ и полимеры. В XIX столетии зарождались и первые представления о каталитических реакциях и катализаторах. Каталитические химические реакции — это реакции, протекающие только в присутствии особых веществ, называемых катализаторами. Они изменяют скорость реакции или «инициируют» ее, но после окончания реакции остаются в неизменном виде и количестве. В 1818 г. французский химик Луи Тенар (1777—1857) открыл пероксид водорода H_2O_2 и установил каталитическое действие на него ряда твердых веществ, например MnO_2 . Эти вещества вызывали разложение H_2O_2 , но сами в ходе реакции не расходовались. С тех пор данная реакция служит эталоном каталитической активности твердых веществ.

Через 13 лет Деберейнер с удивлением обнаружил, что мелко раздробленная платина («платиновая чернь») способна вызвать самовоспламенение водорода и превратить этиловый спирт в уксусную кислоту, при этом не теряя и не увеличивая своей массы.

В начале XX в. благодаря катализаторам химикам наконец удалось использовать атмосферный азот в химических реакциях. В 1907—1908 гг. немецкие ученые физикохимик Вальтер Нернст (1864—1941) и химик-неорганик Фриц Габер (1868—1934), применяя высокое давление и температуру в несколько сотен градусов, при помощи марганцевого катализатора связали водород и атмосферный азот в молекулы аммиака NH_3 .

В 1964 г. российский химик Марк Вольпин (р. 1923) открыл реакцию извлечения из атмосферы азота в обычных условиях при помощи катализаторов — комплексных соединений титана, хрома и некоторых других металлов.

Появляются и первые полимеры — соединения с высокой молекулярной массой, состоящие из большого числа повторяющихся групп (или звеньев) атомов, образующих либо открытую цепь, либо трехмерную сетку.

В 1867 г. российский химик Александр Бутлеров (1828—1886) получил первый полимер — неизвестный ранее полиизобутилен, а в 1910 г. Сергей Лебедев (1874—1934), тоже российский химик, синтезировал первый образец искусственного каучука. ■



Открытие радиоактивности. На рубеже XIX и XX вв. произошло событие, изменившее судьбу человечества. Французский физик Антуан-Анри Беккерель (1852—1908), проводя один из опытов, завернул кристаллы сульфата уранила-калия $K_2(UO_2)(SO_4)_2$ в черную светонепроницаемую бумагу и положил сверток на фотопластинку. После проявления он обнаружил на ней очертания кристаллов. Так была открыта естественная радиоактивность соединений урана.

Наблюдения Беккереля заинтересовали французских ученых — физика и химика Марию Склодовскую-Кюри (1867—1934) и ее супруга физика Пьера Кюри (1859—1906). Они занялись поисками новых радиоактивных химических элементов в минералах урана. Найденные ими в 1898 г. полоний Po и радий Ra оказались продуктами распада урана. Это была настоящая революция в химии, т.к. до этого атомы считались неделимыми, а химические элементы — вечными и неразрушимыми.

В XX в. в химии было сделано много интересных открытий. Вот только небольшая часть из них. С 1940 и по 1998 было синтезировано 23 новых химических элемента, не найденных в природе, в том числе технеций Tc и астат At. Удалось получить элементы, находящиеся в Периодической системе после урана: от нептуния Np с порядковым номером 93 до элемента, не имеющего до сих пор общепризнанного названия, с порядковым номером 114.

Происходит постепенное слияние неорганической и органической химии; на их основе возникают химия металлоорганических соединений, бионеорганическая химия, химия кремния и бора, химия комплексных соединений. Начало этому процессу положил датский химик-органик Вильям-Кристофер Цейзе, синтезировавший в 1827 г. необычное соединение трихлорэтиленплатинат (II) калия $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$. Только в 1956 г. удалось установить характер химических связей в этом соединении.

Во второй половине XX в. искусственным путем были получены такие сложные природные вещества, как хлорофилл и инсулин. Были также синтезированы соединения благородных газов от радона Rn до аргона Ar, считавшихся ранее инертными, не способными к химическому взаимодействию. Положено начало получению топлива из воды и света.

Возможности химии оказались беспредельными, а самые необузданные фантазии человека в области синтеза веществ с необычными свойствами — осуществимыми. Их реализацией займется молодое поколение химиков первой половины XXI в. ■

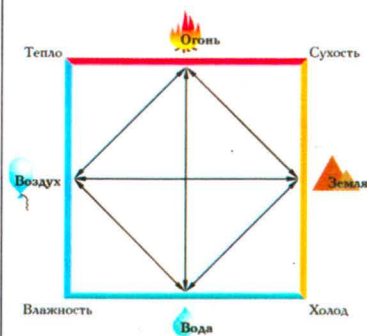
Аллегорическое изображение химии. Цветная перерисовка с гравюры Б. Пикара. XVII в.

В России получением «эликсира долголетия» занимался соратник Петра I Яков Брюс (1670—1735) — один из самых просвещенных людей России, астроном, математик и химик. У него была лаборатория в Москве на Сухаревой башне. Среди неграмотных москвичей Брюс слыл чернокнижником, и они обходили Сухареву башню за версту. По одной из легенд, ходивших в то время по Москве, Брюс получил «живую» и «мертвую» воду и завещал слуге оживить себя после смерти. ■

АТОМЫ. МОЛЕКУЛЫ. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Многое делится на части. Можно разобрать дом по кирпичику, а затем каждый кирпич раздробить молотком. Молоко, налитое в чашку, можно разделить на мелкие капли. А можно дать ему постоять и затем снять сливки — более жирную часть. В науке очень широко используется термин «элемент» — так принято называть составную часть чего-либо. Уже древние ученые полагали, что все тела состоят из элементов.



Древнегреческий философ Эмпедокл полагал, что в мире есть четыре основных элемента — вода, огонь, воздух и земля. Они обладают неизменными сочетаниями свойств: влажностью и холодом (вода), сухостью и теплотой (огонь), влажностью и теплотой (воздух), сухостью и холодом (земля).

Элементы Эмпедокла. Под элементом (от лат. *elementum* — «стихия», «первоначальное вещество») в философском (но не химическом) смысле в древности понимали простейшую, неразложимую составную часть всех тел.

Древние греки под элементами понимали именно вещества, тем или иным способом воздействующие на органы чувств. А средневековые алхимики использовали понятие «элементы» для обозначения качеств (свойств), или «принципов»: ртуть была воплощением блеска, сера — горючести, соль — растворимости. Они считали, что для получения любого вещества достаточно лишь смешать эти «принципы» в нужной пропорции.

Прошло не одно тысячелетие, прежде чем возникло понятие о химических элементах — то, которым пользуются и сейчас. ■

Химические элементы. В начале XVII в. директор академической гимназии в Гамбурге Иохим Юнгиус одним из первых попытался ввести в преподавание атомистические представления. Например, он полагал, что изменения в железной пластине, погруженной в медный купорос, — результат обмена между атомами железа и находящимися в растворе атомами меди. Юнгиус преподавал логику и физику Аристотеля, однако подходил к учению древнегреческого философа весьма критически. За это он даже попал в «черный список» — противники философии Аристотеля, согласно изданному в 1625 г. в Париже закону, должны были подвергаться телесным наказаниям, а в некоторых случаях даже казни. Это учение и много столетий спустя пользовалось таким авторитетом, что даже мысль о том, что великий Аристотель не во всем был прав, считалась кошунством.

В 1647 г. появилась книга французского естествоиспытателя и философа Пьера Гассенди «О жизни, нравах и учении Эпикура», в которой он писал о веществах, состоящих из атомов, отличающихся по величине, форме и весу. Атомы, по мнению философа, — неделимые непроницаемые частицы, между которыми находится пустота. При движении атомы, как правило, сталкиваются, и поэтому их скорость может возрастать или уменьшаться.

Вскоре к защите атомистического учения подключился английский физик и химик Роберт Бойль (1627—1691). Существенно развив атомистическую теорию, Бойль положил ее в основу своих химических представлений.

В 1661 г. в книге «Химик-скептик» ученый определил элементы как «первоначальные и простые, вполне не смешанные тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой те части, из которых составлены все так называемые смешанные тела и на которые последние могут быть в конце концов разложены». Он ввел представление о первичных корпускулах (мельчайших частицах) как элементах и о вторичных корпускулах как сложных телах. Бойль совершенно отошел от алхимических представлений, считая элементы именно веществами, а не «принципами» или идеями. Правда, это не мешало ученому считать воду чистым элементом, а золото, медь, ртуть и серу — химическими соединениями или смесями. ■

Простые вещества. Долгое время понятия «элемент» и «простое вещество» не различали.

Первым четко разграничил эти понятия создатель Периодической системы химических элементов русский химик Дмитрий Иванович Менделев. Он считал, что «простое тело есть вещество с рядом физических признаков и химических реакций... А под именем элементов должно подразумевать те материальные составные части простых и сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств». По современным представлениям, химический элемент — это отдельный атом или совокупность одинаковых атомов. Если между атомами одного и того же элемента образуются химические связи, это простое вещество. Связи могут быть самыми различными, так что один элемент иногда существует в виде нескольких простых веществ. ■

Из чего состоит атом? Долгие годы химики привыкали к тому, что сложные вещества состоят из элементов, а мельчайшая неделимая часть элемента — это атом.

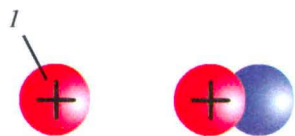
В 1911 г. на основании опытов английский физик Эрнест Резерфорд предположил, что атом напоминает Солнечную систему. Положительный заряд и масса находятся в центральной части — ядре, а вокруг него, как планеты вокруг Солнца, вращаются электроны. Ученый рассчитал, что ядро атома должно быть в 100 тыс. раз меньше, чем сам атом (примерно так же различаются размеры булавочной головки и футбольного поля). ■

Из чего состоит ядро атома? Наиболее простое ядро у атома водорода: у него самые маленькие заряд и масса. В 1920 г. Резерфорд предложил называть ядро атома водорода протоном (p^+) и высказал предположение, что существует ядерная частица, имеющая такую же массу, как протон, но без заряда. Эта частица — нейтрон (n^0) — была открыта лишь через 12 лет. И тут же в науке появилась схема строения атомного ядра из протонов и нейтронов. Число протонов равно заряду ядра, а суммарное число протонов и нейтронов определяет его относительную массу. Для обозначения химически неразличимых разновидностей атомов, имеющих одинаковый заряд ядра, но разные атомные массы, ввели термин



Атомы. Совершенно независимо от учения об элементах развивались идеи об атомистическом строении вещества. Древние философы, опираясь только на здравый смысл и самые общие законы природы, предположили, что все вещества образованы из мельчайших неделимых частиц — атомов. Кому первому пришла в голову эта мысль, сейчас сказать очень трудно. Известно, что в VI—V вв. до н.э. в Индии жил мудрец по имени Канада, который считал, что пять материальных видов вещества — земля, вода, воздух, свет и эфир — построены из атомов. Самая маленькая частичка в природе, пылинка в солнечном луче, по мнению мудреца, состоит из шести атомов, соединенных попарно «волею бога или еще чем-либо». Канада рассудил, что материя делима не до бесконечности, а только до отдельных атомов. Основателями учений об атоме в Греции считаются философы Левкипп (V в. до н.э.) и его ученик Демокрит (470—357 до н.э.). О жизни Левкиппа почти ничего не известно. Аристотель называет его учителем Демокрита, всюду упоминая философа вместе с учеником. Известно, что Демокрит был земляком Левкиппа — родился в городе Абдера на Фракийском берегу Средиземного моря. Он учился у халдеев и персидских магов, много путешествовал, часто бывал в Египте, приобрел глубокие познания в математике и практической геометрии. По Демокриту, все существующее в мире состоит из атомов, которые имеют величину, форму и вес. Философ считал атомы сферическими — так они занимают наименьший объем. ■

Медь в виде проволоки и фольги в запаянной ампуле.



Ядра изотопов водорода.

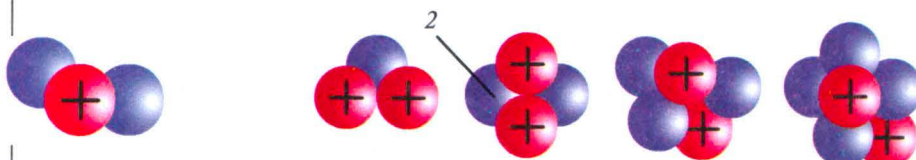
Изотопы — химически неразличимые разновидности атомов, имеющих одинаковый заряд ядра, но разные атомные массы.

1 — протон; 2 — нейтрон.

Еще в 1741 г. в работе «Элементы математической химии» русский ученый Михаил Ломоносов высказал вполне современное представление об атомах как о мельчайших частицах химических элементов, способных связываться в более крупные частицы (корпускулы) — молекулы, из которых состоят сложные вещества.

В начале XIX в. английский химик и физик Джон Дальтон (1766—1844) первым определил элемент как вещество, состоящее из атомов одного вида. Атомы разных веществ различаются по массе и при химических превращениях не изменяются, а только перегруппировываются. ■

Вода, образованная из водорода-1, имеет температуру плавления 0°C и плотность $0,998\text{ г/мл}$ при 20°C . А для воды, образованной из водорода-2 (дейтерия), эти величины составляют $3,82^{\circ}\text{C}$ и $1,104\text{ г/мл}$. Для более тяжелых элементов такие различия, конечно, выражены слабее. ■



Ядра изотопов гелия.

изотопы. Зная строение атомного ядра, легко понять, что в изотопах одинаковое число протонов, но разное — нейтронов. Сейчас ученым известно около 280 стабильных и более двух тысяч радиоактивных изотопов.

Физико-химические свойства изотопов почти одинаковы, но все же немного различаются, особенно у легких элементов.

Содержание отдельных изотопов каждого элемента в природе почти постоянно. Поэтому атомные массы встречающихся на Земле элементов принимают равными средним значениям масс всех атомов с одинаковым зарядом ядра, с учетом распространенности изотопов.

Теперь стало ясно, что индивидуальность элемента определяется зарядом ядра его атома, иначе говоря, количеством протонов в ядре. Но как заряд ядра влияет на свойства элемента, ведь в химических превращениях участвуют лишь электронные оболочки атомов? ■

Атомные орбитали. Ученые, пытавшиеся создать теорию строения атома, установили, что классическая физика, описывающая движение тел, не может объяснить явления микромира (мира элементарных частиц). Во-первых, энергия электронов в атоме может принимать не любые, а только строго определенные значения. Следовательно, поглощение или выделение энергии при изменении состояния электрона происходит отдельными порциями — квантами.

Кроме того, электроны, обладающие массой, размерами и зарядом, проявляют и свойства, характерные для волн. В зависимости от того, какие свойства частиц изучаются, они являются нам то в одном, то в другом образе.

Наконец было выяснено, что принципиально невозможно одновременно точно определить и положение электрона в атоме, и его импульс (произведение скорости на массу). Поэтому нельзя установить траекторию движения электронов, можно лишь говорить о вероятности обнаружить их в тех или иных областях пространства вокруг ядра.

Значит, вокруг ядра атома есть зоны, где вероятность обнаружить электрон наибольшая. Эти зоны называют **атомными орбиталями**.

Атомную орбиталь с электроном можно представить себе как «электронное облако», окружающее ядро атома. Какую форму имеет электронное облако, каковы его размеры, как оно ориентировано в пространстве, наконец, какова энергия электрона в этом облаке? Ответ на эти вопросы дадут квантовые числа — своего рода «фамилии, имена и отчества» атомных орбиталей.

Главное квантовое число обозначается буквой n . Чем оно больше, тем выше энергия орбитали и больше электронное облако. Орбитальное квантовое число l отвечает за форму орбиталей. Если $l = 0$, электронное облако сферическое и орбиталь называется s -орбиталью. Когда $l = 1$, получается p -орбиталь; она похожа на гантель.

Магнитное квантовое число m_l ответственно за ориентацию орбитали в пространстве. Как ни поверни s -орбиталь (значение $m_l = 0$), она останется шарообразной. Иное дело p -орбитали: их можно расположить в системе координат вдоль оси z ($m_l = 0$), вдоль оси x и вдоль оси y ($m_l = -1$ и $+1$). Так что p -орбиталей с одинаковыми энергией и формой получается уже

три — это так называемый энергетический p -подуровень в атоме. В случае атомных орбиталей с $l = 2$, которые имеют довольно сложную форму и называются d -орбиталями, появляется еще больше возможностей различного расположения в пространстве. Поэтому на d -подуровне находятся пять атомных орбиталей.

Энергии орбиталей различаются: чем больше значение главного квантового числа, тем больше энергия соответствующей орбитали, а для одного и того же значения n энергия орбиталей увеличивается с ростом l . ■

Заселение орбиталей электронами. Электрон, выбирая себе область пространства в атоме, может занять любую атомную орбиталь, но всегда предпочитает ту, у которой энергия ниже. Поэтому единственный электрон атома водорода H располагается на самой низкой по энергии $1s$ -орбитали. Без дополнительной энергии он ни за что не станет «прыгать» вверх по энергетической лестнице.

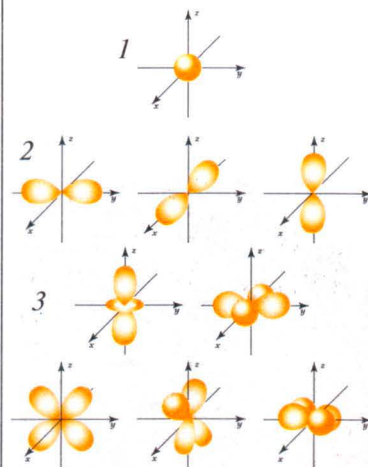
Если же каким-то образом заставить электрон подняться на более высокую ступеньку энергии, то он постарается вернуться вниз, на свое любимое место. А разница в энергии выделится в виде светового излучения со строго определенной длиной волны.

У атома гелия He электронов два. Где же расположится второй электрон? Согласно принципу Паули, на каждой орбитали могут находиться только два электрона с противоположными спинами. Спин — это собственный магнитный момент электрона, который может быть направлен либо в одну, либо в другую сторону. Поэтому для электрона есть только два возможных значения спина, которые определяются спиновым квантовым числом $m_s = +1/2$ или $-1/2$. Этот принцип (его еще называют «запретом Паули») сформулировал в 1925 г. швейцарский физик-теоретик Вольфганг Паули, впоследствии — лауреат Нобелевской премии 1945 г. Значит, оба электрона атома гелия окажутся на одной орбитали, и электронную формулу этого атома можно записать так: $1s^2$.

Места на первой ступеньке, или на «первом этаже», энергетической диаграммы больше нет, и поэтому третий электрон атома лития Li должен подняться повыше и занять $2s$ -орбиталь. Его электронная формула — $1s^2 2s^1$. Нетрудно догадаться, что четыре электрона атома бериллия Be будут иметь конфигурацию $1s^2 2s^2$, а пять электронов атома бора B — $1s^2 2s^2 2p^1$. Три $2p$ -орбитали с одинаковой энергией совершенно одинаковы, но по-разному ориентированы в пространстве.

Как же быть шестому электрону атома углерода C ? У него есть несколько возможностей: либо подселиться к электрону, который уже занял одну $2p$ -орбиталь, либо оккупировать одну из оставшихся свободных орбиталей с той же энергией. В этом случае действует правило Гунда: если есть несколько орбиталей с одинаковой энергией, электроны сначала располагаются по одному, а когда такой возможности нет, поселяются на уже занятые одним электроном орбитали, образуя пары. Так что у атома углерода электронная конфигурация будет $1s^2 2s^2 2p^2$, причем два p -электрона окажутся на разных орбиталях. Автор этого правила, известного также под названием «правила максимальной мультиплетности», — немецкий физик-теоретик Фридрих Гунд.

Действуя с помощью этих несложных правил, можно построить электронную формулу любого элемента. Для этого нужно знать лишь заряд ядра его атома, ведь он определяет число электронов. Они закономерным образом заполняют атомные орбитали, и особенности этого заселения выражаются в химических свойствах элемента. ■

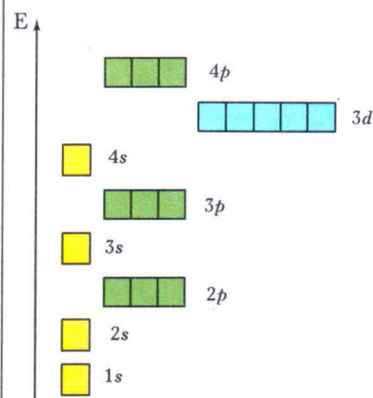


Атомную орбиталь с электроном можно представить как электронное облако, окружающее ядро атома.

1 — s -орбиталь имеет сферическую форму;

2 — p -орбиталь напоминает гантель;

3 — d -орбитали обладают сложной формой.



Если обозначить атомные орбитали клеточками и расположить по возрастанию их энергии, то получится энергетическая диаграмма, напоминающая многоэтажный дом.

МЕНДЕЛЕЕВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН



«Дмитрий Иванович Менделеев в мантии профессора Эдинбургского университета». Илья Репин. 1885 г.

Не все элементы Менделеев разместил в порядке возрастания атомных масс; в некоторых случаях он руководствовался сходством химических свойств. Так, у кобальта Со атомная масса больше, чем у никеля Ni, у теллура Те она также больше, чем у иода I, но Менделеев разместил их в таком порядке: Со — Ni, Те — I, а не наоборот. ■

Дмитрий Иванович Менделеев родился в 1834 г. в Тобольске. Он был последним, семнадцатым ребенком в семье директора Тобольской гимназии Ивана Павловича Менделеева и его жены Марии Дмитриевны. В 1850 г. Дмитрий поступил в Петербургский педагогический институт. Учеба вначале давалась ему нелегко. На первом курсе юноша умудрился по всем предметам, кроме математики, получить неудовлетворительные оценки. Однако на старших курсах дело пошло по-другому — среднегодовой балл Менделеева равнялся четверем с половиной (из пяти возможных). Дмитрий закончил институт в 1855 г. с золотой медалью, получив диплом старшего учителя.

В 1867 г. Менделеев стал заведовать кафедрой общей и неорганической химии физико-математического факультета Петербургского университета, а в конце года ему предоставили долгожданную университетскую квартиру. В мае 1868 г. у Менделеевых родилась дочь Ольга.

Судьба не всегда была благосклонна к Менделееву: он пережил и разрыв с невестой, и недоброжелательность коллег, и неудачный брак, а затем и развод... Два года — 1880 и 1881 — оказались для Менделеева очень тяжелыми. В декабре 1880 г. Петербургская академия наук отказала ему в избрании академиком: «за» проголосовало девять академиков, а «против» — десять. Особенно неблагоприятную роль при этом сыграл секретарь академии некто Веселовский. Он откровенно заявил: «Мы не хотим университетских. Если они и лучше нас, то нам все-таки их не нужно».

Любимым занятием на досуге у ученого в течение многих лет было изготовление чемоданов и рамок для портретов. Материалы для этих работ он постоянно закупал в Гостином дворе. Однажды, выбирая нужный товар, ученый услышал, как за его спиной один из покупателей спросил:

— Кто этот почтенный господин?

— Таких людей знать надо, — с уважением в голосе ответил приказчик. — Это мастер чемоданных дел Менделеев.

В 1895 г. ученый ослеп, но продолжал руководить Палатой мер и весов. Деловые бумаги ему зачитывали вслух, распоряжения он диктовал секретарю, а дома вслепую продолжал клеить чемоданы. Профессор И.В. Костенич за две операции удалил катаракту, и вскоре зрение вернулось... ■

Открытие Периодического закона. Зимой 1867—1868 гг. Менделеев, начав писать учебник «Основы химии», сразу столкнулся с трудностями систематизации фактического материала. Через год, в феврале 1869 г., обдумывая структуру учебника, он постепенно пришел к выводу, что свойства простых веществ (а это есть форма существования химических элементов в свободном состоянии) и атомные массы элементов связывает некая закономерность.

Решающий этап раздумий Менделеева наступил 1 марта 1869 г. (17 февраля по ст. ст.). В Петербурге в этот день было пасмурно и морозно. Под ветром поскрипывали деревья в университетском саду, куда выходили окна квартиры Менделеева. Еще в постели Дмитрий Иванович выпил кружку теплого молока, затем встал, умылся и пошел завтракать. Настроение у него было чудесное.

За завтраком Менделееву пришла неожиданная мысль: сопоставить близкие атомные массы разлчных химических элементов и их химические свойства. Недолго думая, он на первой попавшейся бумаге записал символы хлора Cl и калия K — элементов с довольно близкими атомными массами, равными соответственно 35,5 и 39 (разница всего в 3,5 единицы). Здесь же Менделеев набросал символы других элементов, отыскивая среди них подобные «парадоксальные» пары: фтор F и натрий Na, бром Br и рубидий Rb, иод I и цезий Cs, для которых различие масс возрастает с 4,0 до 5,0, а потом и до 6,0. Менделеев тогда не мог знать, что «неопределенная зона» между явными неметаллами и металлами содержит элементы — благородные газы, открытие которых в дальнейшем существенно видоизменит Периодическую систему.

После завтрака Менделеев закрылся в своем кабинете. Он достал из конторки пачку визитных карточек и на их обратной стороне начал писать символы элементов и их главные химические свойства.

Через некоторое время домочадцы услышали из кабинета возгласы: «У-у-у! Рогатая. Ух, какая рогатая! Я те одолею. Убью-у!» Это означало, что к Дмитрию Ивановичу пришло творческое вдохновение.

Менделеев перекладывал карточки из одного горизонтального ряда в другой — в зависимости от значений атомной массы и свойств простых ве-

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ,
НОВАЯ ИЛИ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

	Ti = 50	Zr = 90	? = 180		
	V = 51	Nb = 94	? = 182		
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186		
	Mn = 55	Rh = 104	Pt = 195		
	Fe = 56	Ru = 104	Ir = 188		
	Ni = Co = 59	Pt = 106	Os = 199		
H = 1	Cu = 63	Ag = 108	Hg = 200		
	Bc = 94	Mg = 24	Zn = 65	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27	? = 68	U = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Su = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 78	Te = 128?	
	F = 19	K = 39	Rb = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	Ca = 40	Rb = 85	Cs = 133	Ti = 204
		Sc = 40	Sr = 87	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		Er = 56	La = 99		
		Pr = 60	Pb = 99		
		Th = 76	Th = 118?		

Д Менделѣвъ.

Первоначальный вариант
Периодической системы.

Что позволяет объединить в одну группу все щелочные элементы? Повторяемость электронной конфигурации через некоторые интервалы значений порядкового номера элемента Z . Атомы всех щелочных элементов имеют на внешней атомной орбитали всего один электрон, и поэтому в своих соединениях проявляют одну и ту же степень окисления, равную +1. ■

Менделеев просматривает в типографии первые отпечатанные листки с таблицей элементов.



В 1875 г. французский химик Поль-Эмиль Лекок де Буабодран открыл предсказанный Менделеевым «экаалюминий» и назвал его в честь своей родины галлием Ga (от латинского названия Франции — Gallia). Он писал: «Я думаю, нет необходимости настаивать на огромном значении подтверждения теоретических выводов господина Менделеева». ■

В 1879 г. шведский химик Ларс Нильсон открыл скандий, предсказанный Менделеевым как экабор. Нильсон писал: «Не остается никакого сомнения, что в скандии открыт экабор...» ■

В 1886 г. профессор Горной академии во Фрейберге немецкий химик Клеменс Винклер, анализируя редкий минерал аргиродит состава Ag_8GeS_6 , обнаружил еще один предсказанный Менделеевым элемент. Винклер назвал его германием Ge в честь своей родины. ■

В 1905 г. Менделеев написал: «По-видимому, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает, хотя как русского меня хотели затереть, особенно немцы». Открытие Периодического закона ускорило развитие химии и открытие новых химических элементов. ■

ществ, образованных атомами одного и того же элемента. В который раз на помощь ему пришло доскональное знание неорганической химии. Постепенно начал вырисовываться облик будущей Периодической системы химических элементов. Так, вначале Менделеев положил карточку с бериллием Be (атомная масса 14) рядом с карточкой алюминия Al (атомная масса 27,4), по традиции считая бериллий, действительно похожий по свойствам на алюминий, его аналогом (т.е. элементом той же группы, к которой принадлежал алюминий). Однако затем, сопоставив химические свойства, он поместил бериллий над магнием Mg. Усомнившись в общепринятом тогда значении атомной массы бериллия, Менделеев изменил ее на 9,4, а формулу оксида бериллия переделал из Be_2O_3 в BeO (как у оксида магния MgO).

Кстати, исправленное значение атомной массы бериллия подтвердилось только через 10 лет. Полагаясь на свою интуицию, так же смело действовал Дмитрий Иванович и в других случаях. ■

Проявление закона. Постепенно Дмитрий Иванович пришел к окончательному выводу: элементы, расположенные согласно возрастанию их атомных масс, выказывают явную периодичность физических и химических свойств.

В течение всего дня Менделеев работал над системой элементов, отрываясь ненадолго, чтобы поиграть с дочерью Ольгой, пообедать и поужинать. Вечером он набело переписал составленную им таблицу и под названием «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» послал ее в типографию, сделав пометки для наборщиков и поставив дату «17 февраля 1869 года». Менделееву тогда было всего 35 лет. Так был открыт Периодический закон, современная формулировка которого такова:

свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от порядкового номера.

Что же такое периодичность? Это повторяемость химических свойств простых веществ и их соединений при изменении порядкового номера элемента Z и появление у ряда свойств максимумов и минимумов в зависимости от значения порядкового (атомного) номера элемента.

Менделееву причина периодического изменения свойств элементов оставалась неизвестной, не находила объяснения и сама структура Периодической системы, где свойства повторялись у каждого восьмого элемента: во втором и третьем периодах системы находилось тогда как раз по семь элементов.

Самое важное в открытии Менделеева — предсказание существования еще не открытых химических элементов. Под алюминием Al он оставил место для его аналога — «экаалюминия», под бором B — для «экабора», а под кремнием Si — для «экасилиция». Он даже дал им символы — El, Eb и Es. По поводу элемента экасилиция Менделеев писал: «Мне кажется, наиболее интересным из несомненно недостающих металлов будет тот, который принадлежит к IV группе аналогов углерода, а именно, к III ряду. Это будет металл, следующий тотчас же за кремнием, и потому назовем его экасилицием». Действительно, этот еще не открытый элемент должен был стать своеобразным «замком», связывающим два типичных неметалла — углерод C и кремний Si — с двумя типичными металлами — оловом Sn и свинцом Pb. ■

[illegible]

1 — экаалюминий (галлий Ga). 1875 г. П. Лекок де Буабодран;

2 — экабор (скандий *Sc*). 1879 г. Л. Нильсон;

3 — экасилиций (германий Ge), 1886 г. К. Винклер.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Что заставляет атомы объединяться и удерживает их вместе? Ответ на этот вопрос начали искать еще в древности, когда появились первые представления об атомном строении вещества.

Что, наконец, представляется
нам затверделым и плотным,
То состоять из начал
крючковых должно,
несомненно,
Сцепленных между собой
наподобие веток сплетенных.

(Тит Лукреций Кар,
«О природе вещей»)



Йенс-Якоб Берцелиус.

В 1647 г., французский физик и философ Пьер Гассенди высказал предположение, что атомы первоначально соединяются в особые группы, которые он назвал молекулами (от *лат.* moles — «масса», с уменьшительным суффиксом cula).

Сразу же возник вопрос: как образуется связь между атомами в молекулах? Представления о том, что атомы сцепляются посредством крючков, со временем перестали удовлетворять химиков, т.к. стало ясно, что сложные химические превращения невозможно объяснить примитивным механическим взаимодействием. ■

Как сцепляются атомы? В начале XIX в. шведский химик Йенс-Якоб Берцелиус предложил электрохимическую теорию сродства. Он считал, что атомы притягиваются друг к другу благодаря наличию у каждого из них двух противоположных электрических зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга.

Идея о том, что силы, удерживающие атомы в молекуле, имеют электрическую природу, оказалась верной, но первые шаги в понимании природы химической связи удалось сделать только после открытия электрона и разработки электронной теории строения атома. ■

Общее — пара электронов. В 1907 г. российский химик Николай Александрович Морозов предположил, что химическая связь между атомами может получиться за счет образования электронных пар. Это подтвердил в 1916 г. американский физикохимик Гилберт-Ньютон Льюис.

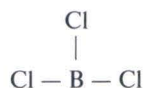
По расчетам Льюиса получилось, что молекула будет наиболее энергетически устойчивой, если вокруг каждого ее атома образуется восьмиелектронная оболочка («электронный октет»). Недаром химически инертные благородные газы имеют именно такой набор внешних электронов.

Химическую связь, по Льюису, образуют одна, две, три пары электронов, принадлежащие октетам двух соседних атомов.

Если обозначить электроны точками, можно получить наглядные изображения молекул, которые называют моделями Льюиса или электронными формулами. Например, для молекулы фосфина PH_3 модель Льюиса выглядит следующим образом:



Если в моделях Льюиса общие пары электронов заменить черточками, получатся графические формулы. Вот какова формула для молекулы трихлорида бора BCl_3 :



Представления Льюиса понятны и удобны, но не дают знания о происхождении сил, вызывающих притяжение нейтральных атомов и образование молекул. ■

Ядра притягиваются к электронам. В 1927 г. физики-теоретики объяснили образование молекулы водорода таким образом. Каждый из атомов этого элемента имеет один электрон, занимающий сферическую $1s$ -атомную орбиталь и притягивающийся к положительно заряженному ядру. Если же удастся сблизить два атома водорода, то каждый из электронов начнет притягиваться уже к двум ядрам или (что то же самое) оба ядра будут притягиваться к электронам.

При этом устанавливается равновесие сил притяжения и отталкивания (протон — протонного и электрон — электронного) и образуется устойчивая двухатомная молекула водорода.

Чтобы атомы не разбегались, электроны должны как можно больше времени находиться между ядрами. Как этого добиться? ■

Перекрытие атомных орбиталей. Атомные орбитали при взаимодействии атомов частично перекрываются и проникают друг в друга. В области проникновения электронных «облаков» возникает дополнительный электрический заряд.

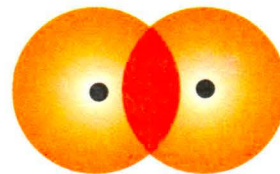
Область частичного перекрытия ведет себя как самостоятельная орбиталь, и здесь действуют те же правила, что и при заполнении атомных орбиталей, в том числе и принцип Паули. Согласно этому принципу, два электрона в молекуле водорода должны иметь разные спины (спин — это собственный магнитный момент электрона) — они обозначаются противоположно направленными стрелками: $\uparrow\downarrow$.

Принцип Паули объясняет, почему невозможно образование двухатомной молекулы гелия. Чтобы такая молекула, He_2 , оказалась устойчивой, в области перекрытия должны находиться четыре электрона. Однако существуют только два направления спина, значит, только два электрона могут находиться между ядрами. Остальные электроны будут «растаскивать» ядра, и атомы разлетятся. Молекула не образуется.

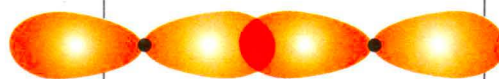
В перекрытии могут участвовать не только s -, но и другие орбитали. Однако электронные облака атомов перекрываются и проникают друг в друга только в том случае, если они имеют близкие значения энергии и одинаковую симметрию. Вот, например, фтор F, у атома которого электронная формула $[He] 2s^2 2p^5$. Каждый атом фтора имеет семь валентных электронов — так называют внешние электроны, способные образовывать химическую связь.

Атомные орбитали, занятые парами электронов, даже валентных, не перекрываются по той же причине, что и орбитали атомов гелия. Однако каждый атом фтора имеет одну p -орбиталь с единственным (неспаренным) электроном — вот эти-то орбитали будут проникать друг в друга (перекрываться). В области перекрытия расположатся два электрона от двух атомов фтора, которые свяжут их в молекулу.

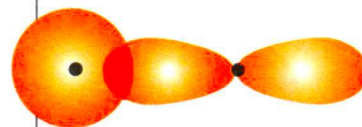
Могут перекрываться и разные орбитали. Именно так образуется связь в молекуле фтороводорода HF. Дело в том, что s -орбиталь атома водорода и p -орбиталь атома фтора имеют разную форму, но одинаковую симметрию: при вращении вокруг оси, соединяющей ядра атомов, они совпадают сами с собой. По одному электрону от обоих атомов располагаются в области перекрытия этих орбиталей. И вот пара электронов объединяет атомы водорода и фтора: получается молекула HF. ■



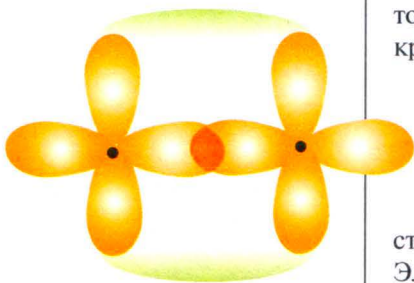
Образование молекулы водорода.



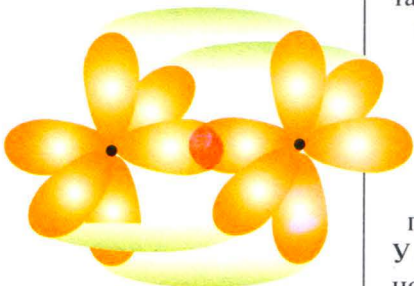
Образование молекулы фтора.



Образование молекулы фтороводорода.



Образование молекулы кислорода.



Образование молекулы азота.

Вот как определял алхимию выдающийся английский философ и естествоиспытатель Роджер Бэкон: «Алхимия есть наука, указывающая, как готовить и получать некоторое средство (эликсир), которое, брошенное на металл или на несовершенное вещество, делает их совершенными в момент прикосновения». ■

«Многорукие» атомы. У сферических s -орбиталей существует только одна возможность для перекрывания, а вот p -орбитали могут перекрываться разными способами. Один из них показан на примере молекулы фтора. При таком перекрывании образуется так называемая **σ -связь**.

Но есть и другая возможность — перекрывание боковыми областями электронного облака. В этом случае образуется **π -связь**, которая значительно слабее σ -связи и может возникнуть только в дополнение к ней. Для этого двум атомам надо иметь p -орбитали, которые могут участвовать в перекрывании. Такая возможность есть у атомов кислорода. Электронная формула атома кислорода $[\text{He}] 2s^2 2p^4$, и здесь валентными являются шесть электронов. Атом кислорода имеет на одной p -орбитали два электрона, а на оставшихся двух — по одному. Вот эти-то атомные орбитали с одиночными (неспаренными) электронами и участвуют в перекрывании.

Две p -орбитали двух атомов кислорода, расположенные вдоль линии, соединяющей их ядра, перекрываются и образуют σ -связь. А p -орбитали, перпендикулярные этой линии, создают дополнительную π -связь. Связь становится двойной, а участвуют в ее образовании две пары электронов. Как будто атомы кислорода протянули друг другу по две руки.

У атома азота N (его электронная формула — $[\text{He}] 2s^2 2p^3$) из семи электронов валентными являются пять, три из которых располагаются поодиночке на трех p -орбиталях. При перекрывании электронных облаков двух атомов азота образуются одна σ - и две π -связи. Это уже тройная связь! Она отличается необычайной прочностью, и становится понятным, почему молекулы азота N_2 с таким трудом вступают в химические реакции.

А вообще-то иметь несколько орбиталей с неспаренными электронами удобно — можно образовать несколько связей с другими атомами. Вместо того чтобы использовать две связи на объединение друг с другом в молекуле O_2 , атом кислорода может присоединить к себе два атома водорода — получится молекула воды H_2O . ■

Связь образуется по-разному. Механизм возникновения химической связи, при котором используется по одному электрону от каждого атома, называют обменным. Здесь все атомы как бы обмениваются своими электронами.

К примеру, если два человека обмениваются яблоками, у каждого опять будет по одному яблоку, а если они обмениваются идеями, у каждого их будет по две. А если один из них большой выдумщик и у него уже есть две идеи, а у его партнера ни одной? Что ж, во время общения результат окажется тем же — у каждого по две идеи, которые станут общими.

Вот и пара электронов в области перекрывания может появиться и при перекрывании двух орбиталей — пустой и имеющей два электрона. Это донорно-акцепторный механизм образования химической связи: атом-донор безвозмездно отдает, а атом-акцептор принимает два спаренных электрона.

У молекул воды или аммиака имеются атомные орбитали, не участвующие в образовании связи. Электроны, находящиеся на таких орбиталях, называют неподеленными — наверное, потому, что атом еще не успел ими поделиться. У него появляется такая возможность, если он присоединит к себе частицу, имеющую свободную атомную орбиталь, например катион водорода H^+ , вообще не имеющий электронов. При этом получается катион оксония H_3O^+ .

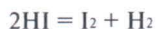
Хорошо знакомую молекулу водорода H_2 , как и любые другие, тоже можно образовать по донорно-акцепторному механизму из катиона H^+ с электронной формулой $1s^0$ и аниона H^- , имеющего электронную формулу $1s^2$. В самом деле, молекуле безразлично, каким образом она получилась — из атомов:



из катиона и аниона — например по реакции:



или при любом другом химическом превращении:



Все молекулы водорода совершенно одинаковы. Выбор механизма их образования определяется лишь удобством для химиков. О реальном механизме образования связи сказать ничего нельзя — ведь химики исследуют уже готовую молекулу, а не процесс ее «рождения». ■

Химические гибриды. Можно ли построить из атомов углерода и водорода молекулу метана CH_4 ? Электронная формула атома углерода $[He] 2s^2 2p^2$, и у него только две орбитали с одиночными электронами. Но связей-то должно быть четыре! Как быть? Придется сначала переместить один из s -электронов на p -орбиталь. Для этого атому потребуется получить некоторую дополнительную энергию, которая должна затем с избытком компенсироваться при образовании четырех прочных связей. Теперь атом углерода имеет четыре электронные орбитали, способные перекрываться с орбиталями атомов водорода, и можно получить нужную молекулу, используя обменный механизм.

Если рассматривать образование связи, применяя понятие о донорно-акцепторном механизме, то это упрощает задачу. Атом углерода, в соответствии с его степенью окисления $-IV$, сначала забирает электроны у атомов водорода, и у него оказываются четыре атомные орбитали, заполненные парами электронов: $2s^2 2p^6$. Они перекрываются с пустыми орбиталями атомов водорода. Результат тот же — образуется молекула метана.

Но какую форму она должна иметь? Одна из орбиталей атома углерода, участвующая в образовании связи, сферическая (это s -орбиталь), а три остальные выглядят как гантели, направленные вдоль трех взаимно перпендикулярных осей (p -орбитали). Кроме того, энергии этих орбиталей отличаются. Следовательно, должны быть неравноценными по энергии и связи, а атомы водорода должны располагаться в пространстве несимметрично. Однако химические свойства метана показывают, что все четыре атома водорода в его молекуле совершенно одинаковы и образуют одинаковые связи.

Первым задумался над этой проблемой в 1930 г. американский физик и химик Лайнус Полинг. Он предположил, что s - и p -орбитали могут как-то сочетаться друг с другом, «перемешиваться» так, что образуются четыре одинаковые связи. Такие смешанные орбитали были названы гибридными. Гибридные орбитали имеют удлинненную форму, и в тех местах, где они наиболее вытянуты, образуются химические связи между атомами.

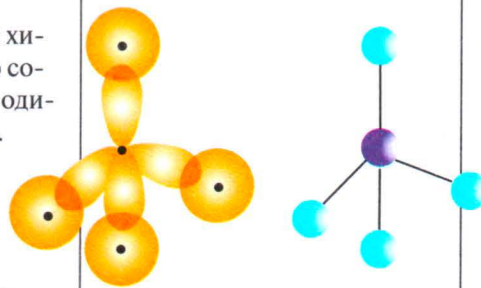
При этом орбитали стараются расположиться как можно дальше друг от друга; например, в случае атома углерода они направлены к вершинам правильного тетраэдра. Весь этот процесс называется sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей. ■

Связь в металлах. Атомы металлов отличаются от атомов других элементов тем, что они сравнительно слабо удерживают свои валентные электроны. Поэтому при сближении, например при конденсации паров металлов, эти электроны покидают своих прежних хозяев, оставляя их в виде положительно заряженных ионов. Передвигаясь в пространстве между катионами, ставшие общими для всех электроны удерживают их вблизи друг от друга. Такая связь между атомами в жидких и твердых металлах называется металлической.

Между металлической и ковалентной связью есть сходство: в обоих случаях атомы притягиваются за счет общих электронов. Но ковалентная связь соединяет лишь два соседних атома, а в металле между собой связываются сразу все атомы, и этим металлическая связь напоминает ионную. Но в отличие от данных двух типов связи металлическая допускает довольно большое смещение атомов. Отсюда высокая пластичность и ковкость металлов.

Электроны в металле беспорядочно движутся, переходя от одного атома к другому. А положительно заряженные ионы только слегка «вибрируют» в кристаллической решетке и покидают его при плавлении, при этом металлическая связь ослабевает на несколько процентов.

Если твердый металл нагревать, колебания катионов усиливаются. Электронам становится труднее пробираться между ними, поэтому электрическое сопротивление металла увеличивается. ■



Молекула метана CH_4 .

Гарпунный механизм взаимодействия атомов. В 1916 г. немецкий физик Вальтер Коссель предположил, что все молекулы состоят из заряженных ионов, которые притягиваются друг к другу электростатически. Он заметил, что атомы стараются приобрести устойчивую (как у благородных газов) восьми-электронную оболочку: отдавая электроны и превращаясь в катионы (положительно заряженные ионы); дополняя свою оболочку электронами до октета, становясь анионами (отрицательно заряженными ионами). Для этого атомы передают друг другу свои электроны. Полученные разноименные ионы электростатически притягиваются, и возникает химическая связь.

Легче всего расстаются с электронами наиболее активные металлы, в первую очередь щелочные (литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr) и щелочноземельные (кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra). Охотнее всех принимают электроны атомы галогенов (фтора F, хлора Cl, брома Br, иода I) и других типичных неметаллов.

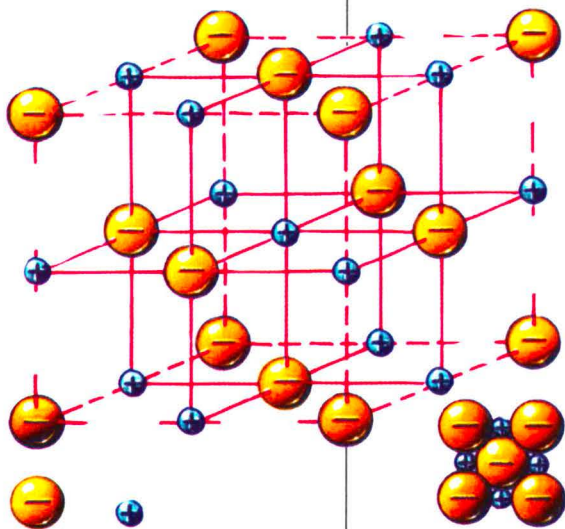
Поэтому молекулы галогенидов щелочных элементов в газообразном состоянии можно представить как пару ионов, например Na^+Cl^- . Образующуюся связь называют ионной.

Однако ионные пары типа Na^+Cl^- существуют лишь в газообразном хлориде натрия или в растворах этой соли в некоторых органических растворителях. В расплаве, водном растворе или кристаллическом состоянии невозможно найти пару ионов, связанных только друг с другом. И это понятно: ионы притягиваются друг к другу электростатическими силами, которые действуют во всех направлениях. Каждый ион воздействует на любой другой ион независимо от места его расположения, важны лишь величины их зарядов и расстояние между ними.

Если бы катион и анион только притягивались, то в конце концов они бы встретились и их заряды взаимно уничтожились. Но этого не происходит; на очень близком расстоянии проявляется взаимное отталкивание электронных оболочек, которые есть и у катиона, и у аниона. Ионы выбирают наиболее выгодное расстояние; его называют межъядерным. Так что их нельзя считать точечными зарядами — это, скорее, несжимаемые шарики. Ионы стремятся расположиться так, чтобы силы притяжения между ними были максимальными, а силы отталкивания — минимальными. И при этом они всегда стараются «упаковаться» поплотнее. ■

Ионный кристалл — бесконечная молекула. В ионном кристалле невозможно выделить отдельные молекулы — каждый катион притягивается к каждому аниону и отталкивается от других катионов. Весь кристалл — огромная молекула, размеры которой не ограничены, поскольку она способна продолжить рост, присоединяя новые катионы и анионы.

Ионные кристаллы обычно очень твердые — деформировать их решетку непросто. Но если это все же удалось сделать, то они разрушаются очень легко. Хрупкость таких соединений объясняется особенностями ионной связи. Стоит лишь немного сдвинуть ионы с их мест, как вместо сил притяжения начинают действовать силы отталкивания и кристалл раскалывается.

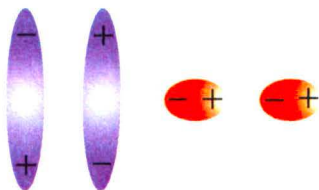


Ионная кристаллическая структура NaCl.

1 — хлорид-ион Cl^- ;

2 — катион натрия Na^+ .

В чистых жидкостях полярные молекулы ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы диполей с противоположными зарядами. Если молекулы «худенькие», для них более выгодно боковое притяжение диполей, а «толстенькие» молекулы обычно располагаются вдоль оси диполя:



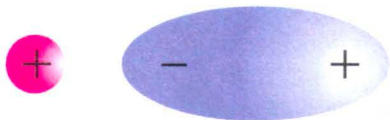
Ионные соединения хорошо растворимы в воде, поскольку притяжение между ионами при этом ослабевает почти в сто раз. В разбавленном водном растворе катионы и анионы не образуют пар, а распределены равномерно среди молекул растворителя. В очень концентрированных растворах они образуют структуру, сходную с кристаллической. ■

Взаимодействие молекул. Ни одно вещество не могло бы существовать в жидком или твердом виде без взаимодействия между отдельными его молекулами. Невозможным было бы и образование растворов — растворенное вещество должно каким-то образом удерживаться в растворителе.

А что заставляет держаться вместе нейтральные молекулы?

Молекулы не несут электрического заряда, но они образованы из заряженных частиц, и часто центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают. В этом случае говорят, что молекулы полярны. Полярную молекулу можно считать диполем.

Если такие молекулярные диполи окажутся рядом с ионом, они будут стараться повернуться к нему той стороной, где заряд противоположен заряду этого иона:



Попробуем растворить какую-нибудь соль, например хлорид калия KCl , в воде. Как и все другие ионные соединения, хлорид калия будет диссоциировать (распадаться) на катионы K^+ и анионы Cl^- . И каждый из этих ионов окружит стайка полярных молекул воды. Но к катионам они будут ориентированы отрицательной стороной диполя, а к анионам — положительной. Химики говорят, что в водном растворе эти ионы гидратированы.

Такие взаимодействия между ионами и полярными молекулами часто оказываются почти столь же сильными, как химическая связь. ■

Молекулы соединяет водород. Связывание между молекулами может заметно усиливаться, если в нем примет участие атом водорода. Такой атом способен «брать за руки» и сводить вместе две соседние молекулы, образуя водородную связь, которая во многом напоминает настоящие химические связи. Нужно лишь, чтобы в молекулах имелись атомы элементов с высокой электроотрицательностью.

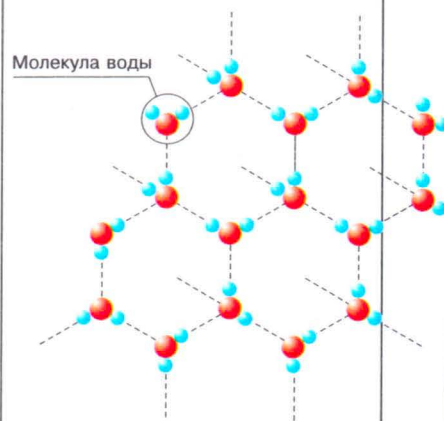
Водород — уникальный элемент, ведь в его атоме один-единственный электрон. Атомы таких элементов, как кислород, азот или фтор, сильно смещают электронное облако водорода в свою сторону. Почти полностью лишенный электронной оболочки атом водорода, этот «голый» протон, с легкостью проникает в чужие электронные оболочки и удерживается там за счет своего положительного заряда.

Таким образом получается водородная связь. Она примерно в 10 раз слабее обычной ковалентной связи, но ее образование объясняет необычные свойства многих веществ. Водородную связь открыли в 80-х гг. XIX в. русские химики Михаил Александрович Ильинский и Николай Николаевич Бекетов.

Именно благодаря водородной связи самое распространенное на Земле соединение — вода H_2O — обладает многими необычными свойствами.

Особые свойства воды как растворителя тоже во многом обязаны водородным связям. Именно в воде протекают многие протолитические реакции. ■

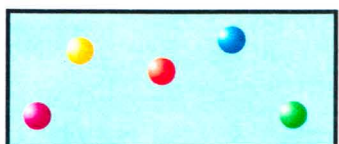
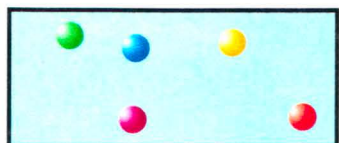
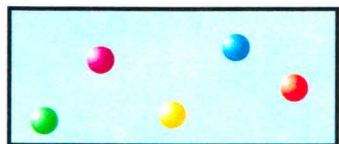
Гидратированные ионы можно найти не только в растворах. Их немало и в атмосфере. Солёный морской ветер — это реальность. Он содержит не только микроскопические кристаллики солей, но и окруженные молекулами воды заряженные частицы. Это одна из причин появления разности потенциалов между атмосферой и Землей, проявляющейся во время гроз в виде электрических разрядов. Да и загадочные шаровые молнии, по одной из гипотез, состоят из окруженных нейтральными молекулами ионов. ■



Ажурная структура льда.

НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Согласно молекулярно-кинетической теории, молекулы носятся в пространстве беспорядочно; они летят вперед и назад, вращаются, колеблются и сталкиваются. Сталкиваясь, молекулы способны наносить друг другу удары, которые могут вызвать превращение молекул только в том случае, если они были подходящим образом ориентированы и связь между составляющими их атомами достаточно слаба, чтобы разорваться при столкновении.



Так могут располагаться молекулы после удаления перегородки в закрытом помещении (здесь приведено только четыре возможных варианта расположения молекул).

В большинстве случаев при этом изменяются энергии частиц, и, ударив друг друга, молекулы начинают двигаться быстрее или медленнее — в зависимости от того, получили они энергию или отдали. Но для химической реакции необходимо, чтобы в результате столкновения возникли новые частицы. При сильном столкновении атом может освободиться из молекулярного плена и соединиться с другим атомом при последующем слабом соударении. Если затем вновь произойдет слабое столкновение, новая молекула еще более увеличится в размерах.

Хаос царит в мире мечущихся молекул, поэтому неизбежно большое различие энергий столкновения. А значит, право на существование приобретают любые мыслимые комбинации атомов. Время «жизни» каждой из них зависит от силы связи между частицами, от числа возможных комбинаций и от кинетической энергии частиц — т.е. от температуры. Чем сильнее связь, тем жизнеспособнее данная комбинация. Но чем выше температура, тем вероятнее разрыв даже сильных связей. Поэтому при таких условиях будут существовать, как правило, только простые молекулы с сильными связями и много свободных атомов. Ведь сложные молекулы со слабыми связями очень быстро распадаются. Однако все эти процессы обязательно требуют притока или оттока энергии в химическую систему.

Что же такое химическая система? Строгое определение этого понятия заключается в выделении некоторой области пространства, содержащей по крайней мере одно вещество (можно и больше).

Химическая система может быть открытой (обмениваться со всем остальным окружающим миром и веществом, и энергией) или закрытой (обмениваться с внешней средой только энергией). Самый простой пример закрытой системы — это чайник с водой (вещество!) на огне газовой плиты (передача энергии!).

Как только кипяток из чайника начинают наливать в чашку, система превращается в открытую (вещество перемещается).

Существуют и изолированные системы, которые не обмениваются с внешней средой ни веществом, ни энергией. С некоторыми натяжками в качестве примера такой системы можно привести термос с кипятком, закрытый пробкой. Если термос хороший, то вода долго будет оставаться горячей, тепло не уходит. ■

Если есть куда упасть. Законы природы обычно хорошо согласуются со здравым смыслом. Например, одно из главных природных пра-

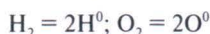
вил, если его сформулировать в шутливой форме, звучит так: «Все, что может упасть, рано или поздно упадет». А если говорить серьезно, здесь идет речь об основополагающем природном правиле минимума энергии. Любая природная система, накопив энергию, стремится, если это возможно, избавиться от ее излишков.

Таким образом, и частицы любых веществ всегда будут «увлечены» одной и той же идеей: нельзя ли куда-то деть некоторую часть своей энергии? Вот почему самое простое — предположить, что самопроизвольно будут всегда происходить те процессы и реакции, в которых выделяется теплота.

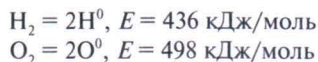
Можно легко проверить, какие химические процессы идут с выделением теплоты, а какие — с поглощением. Например, из двух молекул водорода H_2 и одной молекулы кислорода O_2 образуются две молекулы воды H_2O :



Эта реакция всем знакома. Но чтобы она прошла, надо сначала разорвать химические связи в молекулах водорода и кислорода:



на это требуется затратить некоторую совершенно определенную энергию E — энергию связи в молекулах $H-H$ и $O-O$:



Затем из атомов водорода и кислорода будет получаться молекула воды:



Вместо связей $H-H$ и $O-O$ образуются две связи $H-O$ в молекуле $H-O-H$. Следовательно, выделится энергия — энергия двух связей $H-O$, а она составляет $2 \times 463,5 = 927 \text{ кДж/моль}$.

Выделяется в реакции энергии больше, чем было затрачено, а именно: $1854 - 1370 = 484 \text{ кДж}$.

Тепловой эффект реакции получения воды из водорода и кислорода — положительный. Тепло выделяется из того места, где эту реакцию проводят, в окружающее пространство, наружу. Название всех реакций, в которых выделяется теплота, — экзотермические (от *греч.* «экзо» — «вне», «внешнее»). ■

А если наоборот? Теперь можно записать уравнение разложения воды на водород и кислород и снова рассчитать тепловой эффект. Для реакции:



он тоже окажется равным 484 кДж , но со знаком «минус». Теплота в такой реакции разложения будет поглощаться: ведь выигрыш энергии при образовании связей в молекулах водорода и кислорода оказывается меньше, чем затраты энергии на отрыв атомов водорода от атомов кислорода в молекуле воды.

Сама реакция, в которой тепло поглощается веществами из окружающего пространства, носит название эндотермической (от *греч.* «эндон» — «внутри»). Таким образом, вывод получается очень интересный: тепловые эффекты прямой и обратной реакций совпадают по абсолютному значению, но противоположны по знаку.

В справочниках собраны значения энтальпии веществ ΔH^0 . Химики определили «тепловую цену» для каждого вещества, каждой частицы — будь то



Иоганн-Рудольф Глаубер.

«Вторые руки» химика. Химические опыты — и простые, и сложные — невозможны без специальной посуды, приборов и установок. Это действительно «вторые руки» химиков.

Появилась химическая посуда не сразу. Алхимики, а потом и первые химики поначалу создавали для каждого опыта особые, индивидуальные сосуды из стекла, металла или керамики, которые затем уже не использовали. Лишь немногие виды химической посуды, самые удачные по конструкции, обрели новую жизнь, выходя из стен лаборатории, и часто получали имя своего изобретателя.

Широкое использование стеклянной химической посуды началось с 1634 г., когда немецкий алхимик-аптекарь Иоганн-Рудольф Глаубер стал оснащать свою аптеку сосудами разной формы и назначения.

Стекло было знакомо людям издавна. Ремесленники уже в древности выдували из него бутылки, графины, склянки, делали бусы и украшения. Стекло привлекло внимание алхимиков своей прозрачностью, что позволяло следить за ходом химической реакции. Кроме того, оно не боялось кислот (кроме фтороводородной HF) и растворов солей. Стекло разрушали только растворы и расплавы щелочей (гидроксидов щелочных элементов, например $NaOH$ и KOH). ■

Перегонка и выпаривание. Перегонка (дистилляция) — это способ разделения смеси жидкостей, основанный на различии температуры кипения ее составных частей. При перегонке отогнанная жидкость (дистиллят) обогащается более летучим и низкокипящим веществом, а остаток неотогнанной жидкости — менее летучим и высококипящим.

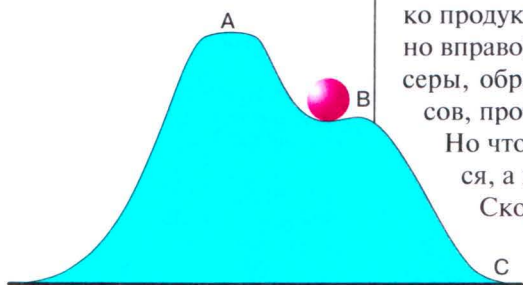
Прибор для перегонки состоит из колбы Вюрца, холодильника и изогнутой трубки — аллонжа, соединяющей холодильник с приемником дистиллята.

Водяной холодильник изобрел немецкий алхимик Христиан Вайгель в 1771 г. и широко использовал немецкий химик-органик Юстус Либих в работах по разделению органических растворителей.

Колбу Вюрца нагревают до температуры кипения перегоняемой жидкости. Скорость перегонки считается нормальной, если из холодильника в сосуд-приемник стекает примерно одна капля жидкости за 2—3 секунды.

Для получения кристаллических солей из их водных растворов применяют выпаривание. Этот процесс ведут так, чтобы раствор соли не кипел, иначе произойдет потеря соли. ■

Механическая аналогия химического равновесия. В верхнем положении А состояние шарика неустойчиво: он обязательно скатится в ту или иную сторону. Если он «задержится» на площадке В, его состояние станет метастабильным: небольшого внешнего воздействия окажется достаточно для того, чтобы шарик скатился ниже и перешел в устойчивое состояние С у подножия горки.



молекула, атом или ион. И это позволяет рассчитать энтальпию ΔH° любой, даже самой невероятной реакции.

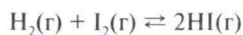
Когда значение энтальпии реакции отрицательное, вещества отдают тепло в пространство, реакция экзотермическая. А если энтальпия реакции окажется положительной, то все сложится наоборот: окружающее пространство будет «помогать» реакции, вкладывать в нее энергию (тепло), и реакция окажется эндотермической.

Природе выгодно все, что выделяет «лишнюю» энергию. Значит, экзотермические реакции должны идти всегда самопроизвольно. ■

Обратимость, необратимость и равновесие. Куда идет химическая реакция? Как правило, вперед — от исходных веществ (реактивов) к конечным (продуктам), или, следуя записи уравнения реакции, слева направо. Оказывается, это не всегда так. Может происходить и обратный процесс — превращение продуктов в исходные вещества. А случается, что одновременно идут и прямая, и обратная реакции...

При взаимодействии двух газов: водорода H_2 и иода I_2 столкновение некоторых особенно энергичных молекул этих веществ приводит к образованию иодоводорода HI .

Направление реакции условно обозначается стрелкой $\rightarrow$. Однако молекулы HI способны превратиться в исходные вещества — иод и водород. Теперь уже направление реакции указывается другой стрелкой: $\leftarrow$. Для того чтобы показать, что реакция может протекать в обоих направлениях, рисуют обе стрелки (знак обратимости):

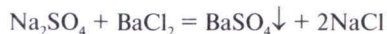


Рассмотренный процесс — пример обратимой реакции.

Химические реакции — обратимые, если все продукты остаются в реакционном сосуде. Таких реакций подавляющее большинство.

Если же одно или несколько образовавшихся веществ удаляются в виде газа, осадка или слабого электролита, химики говорят о необратимых реакциях: обратный процесс невозможен по той простой причине, что некоторые его участники отсутствуют!

Например, при сливании растворов сульфата натрия Na_2SO_4 и хлорида бария $BaCl_2$ образуется малорастворимый сульфат бария $BaSO_4$, который выпадает в осадок и удаляется из сферы реакции (уходит с «авансцены» реакции за ее «кулисы»):



Образовавшийся осадок не взаимодействует с хлоридом натрия, а сульфат натрия и хлорид бария вновь не образуются! На необратимость реакции указывает знак равенства.

Многовековой опыт человечества свидетельствует о том, что в принципе обратимы все химические реакции. Однако если в системе имеются только продукты (или положение равновесия практически полностью смещено вправо), то реакцию считают практически необратимой. Горение угля, серы, образование воды — примеры практически необратимых процессов, протекающих с высокой скоростью.

Но что такое скорость реакции? Ведь реакция никуда не перемещается, а идет, как правило, в одном и том же месте — в сосуде-реакторе.

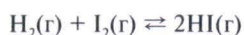
Скоростью реакции называют изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени. В случае реагентов (исходных веществ) это будет убыль (уменьшение) концентрации,

деленная на отрезок времени, когда она произошла. Для продуктов реакции это прибавка (увеличение) концентрации получаемого вещества, отнесенная опять-таки к отрезку времени, когда она случилась. ■

Скорость и равновесие. Скорость любой химической реакции зависит от числа столкновений частиц, что напрямую связано с концентрацией реагентов.

В начальный момент времени скорость прямой реакции будет максимальной, а обратной — равна нулю. При взаимодействии иода и водорода оба вещества расходятся на «поддержание» реакции, их концентрация уменьшается, а сама реакция замедляется.

Наоборот, скорость обратной реакции будет возрастать, потому что в системе накапливаются молекулы иодоводорода. В какой-то момент времени скорости станут равными друг другу. Химики говорят, что наступило состояние равновесия:



Это состояние не статическое, а динамическое: частицам «не сидится» на месте, они все время в движении, некоторые из них химически взаимодействуют друг с другом и образуют вещества-продукты, тогда как другие «непоседы» стремятся превратиться в реагенты. В состоянии равновесия и обратная, и прямая реакции протекают, но концентрации веществ не изменяются: сколько молекул исходных веществ вступает в реакцию, столько же их вновь образуется.

Настоящее, «истинное» равновесие распознают так: во-первых, в реакторе обязательно будут присутствовать и реагенты, и продукты реакции, и что интересно, их концентрации уже не меняются со временем.

Во-вторых, к состоянию истинного химического равновесия можно подойти с двух сторон — от реагентов и от продуктов.

Наконец, когда на равновесную систему деликатно действуют извне, она поддается этому воздействию, но ее состояние меняется незначительно. Этим и отличается настоящее, истинное, динамическое равновесие от шаткого и обманчивого равновесия метастабильного. ■

Как и куда «толкать» реакцию? Задача химика состоит не только в том, чтобы получить то или иное вещество. Важно добиться его максимального выхода. Другими словами, химик должен определенным образом «подтолкнуть» реакцию слева направо, т.е. сместить положение равновесия в нужном направлении. Для этого в его арсенале есть многое: можно изменить температуру и давление, увеличить или уменьшить концентрацию реагентов и продуктов.

Химические реакции капризны, они сопротивляются внешнему воздействию. Это подметил еще в конце XIX столетия французский химик Анри-Луи Ле-Шателье.



Химия от А до Я

Авиценна, Абу Али Хусейн ибн Абдаллах, Ибн Сина (980—1037) — среднеазиатский врач, алхимик, математик и философ.

Авогадро, Амедео (1776—1856) — итальянский физик и химик, ввел представление о молекуле — наименьшей частице вещества, способной к самостоятельному существованию.

Аквакмексы — комплексные соединения, где лигандом служит вода H_2O .

Александрит — минерал. состава $(\text{BeAl}_2)\text{O}_4$.

Алканы — предельные углеводороды состава $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Альберт Великий, Альберт фон Больштедт (около 1193—1280) — немецкий философ, теолог и алхимик.

Альфа-частица — ядро атома гелия, продукт радиоактивного распада.

Алюмокалиевые квасцы — двойная соль состава $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Амальгамы — жидкие сплавы металлов с ртутью Hg.

Аминокислоты — органические соединения, имеющие в составе молекулы аминогруппу NH_2 и карбоксильную группу COOH .

Аммиакаты — комплексные соединения, где лигандом служит аммиак NH_3 .

Ароматические углеводороды — органические соединения, молекулы которых включают циклические фрагменты с системой сопряженных связей.

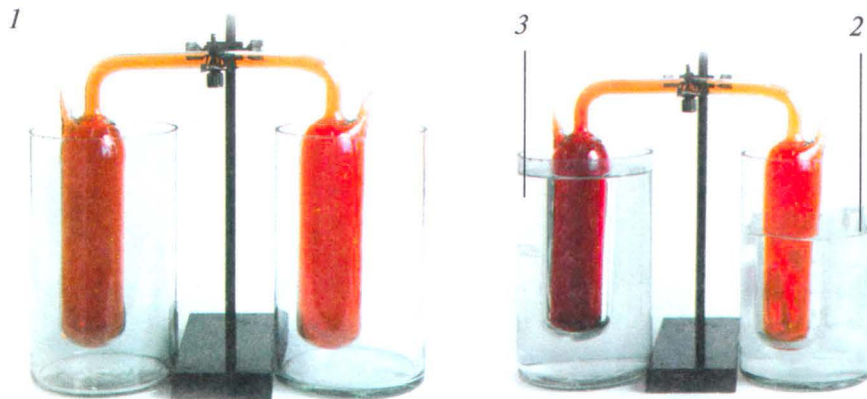
Горение дерева — необратимая химическая реакция, протекающая с высокой скоростью. В результате горения образуется углекислый газ, который удаляется из сферы реакции, и зола.

Смещение положения равновесия можно наглядно продемонстрировать с помощью установки, состоящей из двух сообщающихся стеклянных сосудов и перемычки между ними.

1 — Сосуды заполнены бурым газом — диоксидом азота и при одинаковой температуре имеют один и тот же цвет.

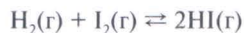
2 — Если опустить один из сосудов в лед, то температура газа понизится: равновесие сместится в сторону продукта — бесцветного тетраоксида азота N_2O_4 .

3 — Если второй сосуд опустить в горячую воду, то преобладающим станет эндотермический процесс и концентрация бурого газа NO_2 будет больше.



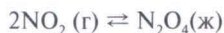
Ученый сформулировал знаменитый принцип: «Если на систему, находящуюся в состоянии истинного химического равновесия, оказывать воздействие извне, то положение равновесия сместится в таком направлении, которое ослабит эффект внешнего воздействия».

В частности, повышение температуры смещает равновесие в направлении того процесса, в ходе которого теплота поглощается (эндотермическая реакция). Понижение температуры действует в обратном направлении. Для экзотермической реакции тепловые воздействия дают противоположный результат. Например, при образовании иодоводорода из водорода и иода (это экзотермическая реакция):



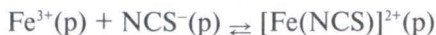
повышение температуры приведет к смещению положения равновесия в сторону обратной реакции, т. е. к увеличению концентрации реагентов — водорода и иода. Понижение температуры даст противоположный эффект: положение равновесия сместится в сторону продукта — иодоводорода.

Еще один пример. Повышение температуры приведет к смещению положения равновесия для экзотермического процесса



в сторону реагента, т.е. диоксида азота NO_2 — бурого газа.

На равновесие влияет и концентрация веществ — реагентов и продуктов. Рассмотрим реакцию:



В ходе реакции катионов железа с тиоцианат-ионами образуется комплексный катион $[Fe(NCS)]^{2+}$ кроваво-красного цвета.

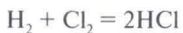
Кстати, эту реакцию часто используют химики, когда им надо определить присутствие катионов железа Fe^{3+} : ведь окраска тиоцианатного комплекса настолько заметна, что позволяет «выследить» даже миллионные доли процента железа!

Добавим в равновесную смесь еще немного катионов Fe^{3+} . Окраска раствора станет ярче. А теперь начнем удалять ионы Fe^{3+} . Раствор будет обесцвечиваться, и это можно легко увидеть. Значит, и ионов $[Fe(NCS)]^{2+}$ становится меньше.

Немного похоже на качели: толкаешь их в ту или иную сторону, а они, сопротивляясь, возвращаются к положению равновесия. ■

Известно, что водород легко сгорает в атмосфере хлора, образуя хлороводород. Но в темноте и при охлаждении смесь хлора и водорода можно долго хранить — и никакого горения не будет! Эти газы находятся в состоянии «метастабильного равновесия».

Однако стоит только внести в сосуд с хлороводородной смесью небольшой кусочек платины, как начнется бурная реакция:



Вот так: хранили-хранили смесь газов, может быть, даже думали, что она находится в состоянии равновесия, а в результате — большой эффект от крохотного кусочка платины! ■

РАСТВОРЫ И КРИСТАЛЛЫ. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ. ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

С миром кристаллов, чудесным и разнообразным, человек встречается на каждом шагу, например когда добавляет в чай мелкие кристаллики сахарного песка. Поваренная соль, без которой не обходится ни одна хозяйка, также состоит из отдельных маленьких частичек, хотя в природе встречаются большие прозрачные кристаллы каменной соли NaCl , немного похожие на хрусталь. Зимой лужи покрываются тонким слоем льда — это кристаллическая вода.

Многогранная натура кристаллов. Атомы, молекулы или ионы располагаются в кристаллических телах упорядоченно — в вершинах многогранников, а иногда в середине граней или в центре самого многогранника. Складывая вместе множество таких многогранников, можно получить кристалл в целом.

Французский ученый и морской офицер Огюст Браве (1811—1863) представил кристалл в виде решетки, в пересечениях прутьев которой размещаются слагающие ее частицы. Упорядоченное расположение частиц в узлах кристаллической решетки и придает кристаллу красивую, правильную и симметричную форму. В кристаллической решетке можно перемещаться в разных направлениях: вдоль, поперек, а также по диагонали. При этом количество частиц в узлах решетки, которые встречаются на пути, окажется разным. В этом причина анизотропии (от греч. «анизос» — «неравный» и «тропос» — «направление»; зависимость свойств от направления) кристалла. Например, значения электропроводности, показателя преломления, теплопроводности связаны с направлением, в котором они измерены.

У аморфных тел, частицы которых расположены в пространстве неупорядоченно, анизотропия отсутствует. ■

Химия от А до Я

Байер, Адольф-Иоганн-Фридрих-Вильгельм (1835—1917) — немецкий химик-органик, первым использовал восстановительные свойства цинка в органическом синтезе.

Бекетов, Николай Николаевич (1827—1911) — российский физикохимик, разработал теорию водородной связи.

Бензойная кислота — органическая кислота состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Бензол — ароматический углеводород состава C_6H_6 .

Берлинская лазурь — гексацианоферрат железа-калия $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Бертло, Пьер-Эжен-Марселен (1827—1907) — французский химик, один из основоположников органического синтеза и термохимии; ввел понятие об экзотермических и эндотермических реакциях.

Берцелиус, Йёнс-Якоб (1779—1848) — шведский химик и минералог, выдающийся экспериментатор и теоретик химии, первооткрыватель новых химических элементов и соединений.

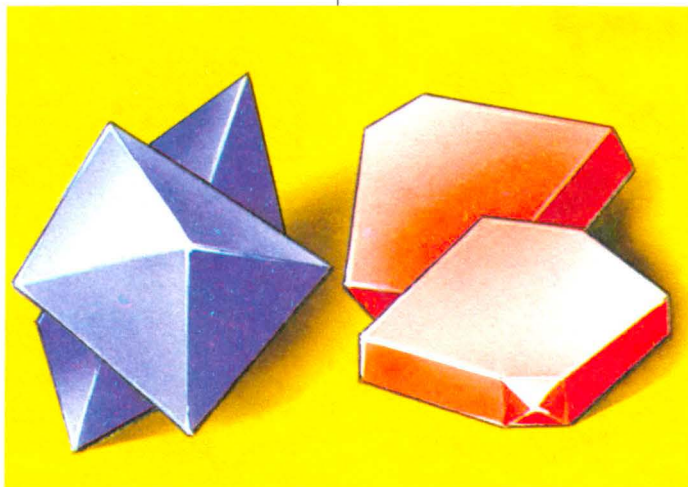
Бессемер, Генри (1813—1898) — английский металлург и инженер, изобретатель конвертера для передела чугуна в сталь.

Бета-частица — электрон как продукт радиоактивного распада.

Бутадиен — непредельный углеводород состава C_4H_6 с двумя двойными связями в молекуле.

Бутлеров, Александр Михайлович (1828—1886) — русский химик, создатель теории химического строения.

Кристаллы имеют правильную и красивую форму, например октаэдрическую (слева) или пластинчатую (справа).

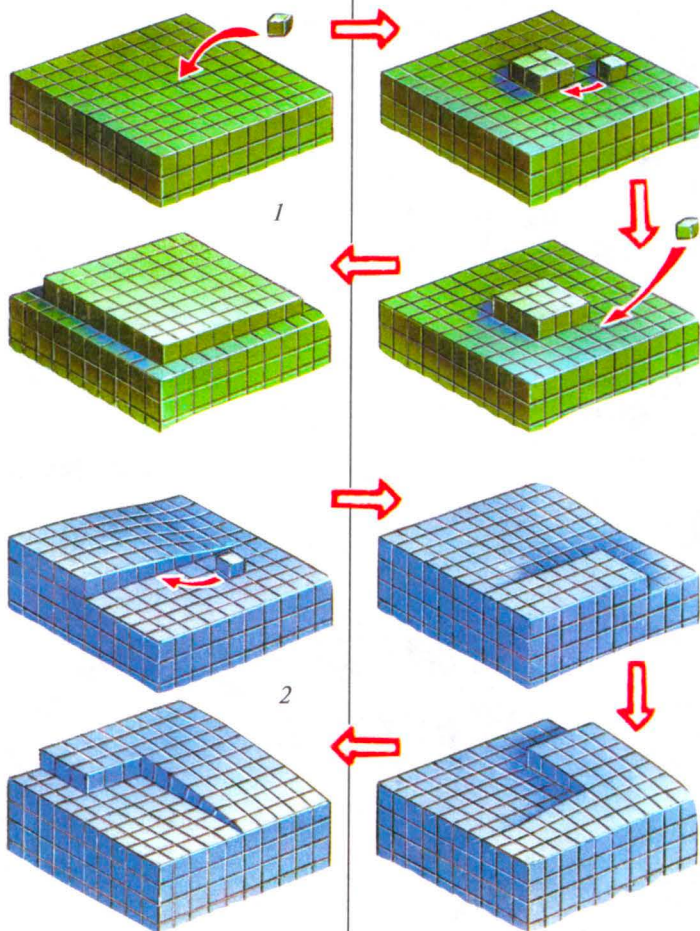


При быстром охлаждении вещества могут кристаллизоваться из пара, минуя жидкое состояние. Тогда и в комнате может неожиданно пойти... снег! Подобный случай, кстати, был описан в «Санкт-Петербургских ведомостях» за 1773 г. Во время бала в помещении было настолько жарко и душно, что затянутые в корсет дамы начали падать в обморок. Один находчивый офицер выбил оконное стекло: ведь в этом зале форточек не было. Стало немного прохладнее, но, к изумлению присутствующих, от ворвавшегося морозного воздуха в зале хлопьями повалил снег... ■

Два типа роста кристаллов:

1 — от центра грани;

2 — ступеньками.



Как рождаются и растут кристаллы? Чтобы начался рост кристалла, необходимо прежде всего возникновение центра кристаллизации.

Как же он появляется? В совершенно прозрачном растворе, расплаве или в парах вещества протекает бурная «жизнь»: каждое мгновение частицы (ионы или молекулы) сталкиваются, и иногда при этом появляются мельчайшие зародыши будущего кристалла. Они недолговечны и, едва возникнув, разрушаются. Но однажды два-три зародыша, случайно столкнувшись, приобретают структуру элементарной ячейки — мельчайшего кристаллика вещества. Это скопление частиц уже не разрушается и начинает расти. Так появляется центр кристаллизации.

В его роли могут выступать и попавшие в раствор пылинки, дефекты поверхности сосуда, в котором находится раствор, либо внесенный извне кристаллик растворенного вещества. Это может быть и кристаллик другого вещества (при условии, что он обладает сходной кристаллической структурой).

Не все центры кристаллизации в конечном счете превращаются в кристаллы вещества. Крупные кристаллы продолжают расти, а более мелкие растворяются.

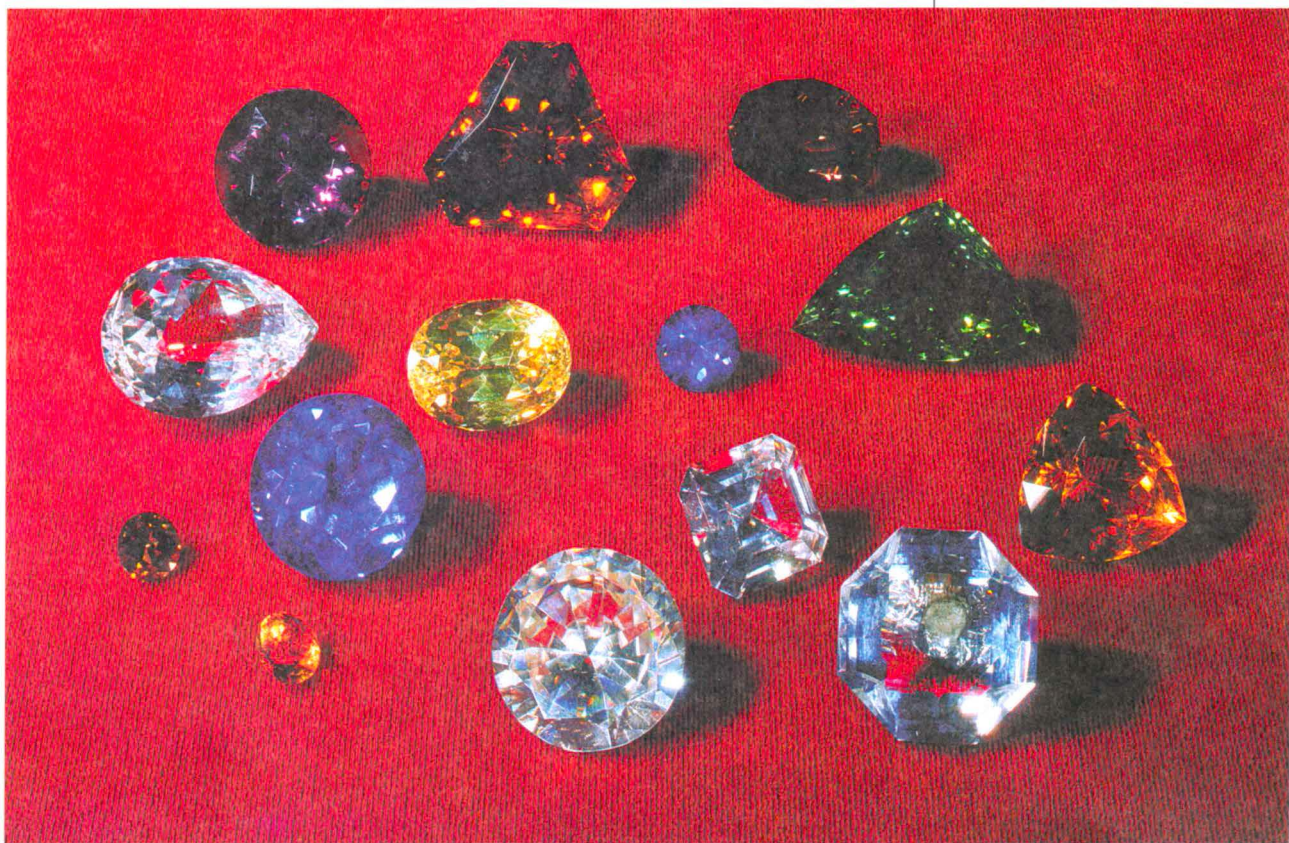
Совершенство формы и красота плоских граней кристаллов наводят на мысль, что эти «каменные цветы» растут слоями. Очень часто это действи-

тельно так, причем рост каждого слоя частиц начинается от центра грани кристалла. Большое увеличение позволяет увидеть ступеньки, размеры которых уменьшаются при переходе от этажа к этажу, как кольца в детской игрушке — пирамидке.

Что произойдет, если какая-то частица вещества случайно попадет на грань мельчайшего кристалла, находящегося в пересыщенном растворе, расплаве или газе? Образовавшийся бугорок может положить начало новому слою, и весьма вероятно, что другие частицы устремятся именно сюда, обеспечивая формирование слоя и рост кристалла.

Кристалл растет быстрее, если частицы попадают на его поверхность не поодиночке, а целыми скоплениями, «толпами». Такие скопления затем разрастаются по горизонтали, покрывая поверхность кристалла, и в нем появляется новый слой частиц... ■

Кристаллы из вулканов и озер. В природе кристаллы зарождаются и растут очень медленно. Все минералы и горные породы в недрах Земли образовались при кристаллизации магмы — расплавленной массы, насыщенной газами и перегретым водяным паром. При охлаждении магмы в первую очередь выделяется вещество с наиболее высокой температурой плавления (в отличие от аморфных



Искусственные драгоценные камни.

тел, температура плавления кристаллических веществ имеет вполне определенное значение): образуются зародыши, постепенно вырастающие в правильные многогранники.

Когда они становятся достаточно большими и начинают мешать друг другу, вместо отдельных монокристалликов образуется их конгломерат, и тогда можно говорить о поликристаллической структуре. Вещество с более низкой температурой плавления дает мелкие кристаллы: ведь часть пространства уже занята выделениями высокоплавкого компонента.

В соляных озерах вода на вкус горько-соленая: ведь в ней растворены, помимо поваренной, и другие соли. Летом, когда светит солнце, часть воды испаряется, раствор становится пересыщенным, а кристаллы солей выпадают в осадок, плавают на поверхности, оседают на любых предметах, попавших в такое озеро. Кристаллы хлорида натрия NaCl могут сростаться друг с другом.

Медленная кристаллизация в течение столетий приводит к образованию крупных кристаллов каменной соли (хлорида натрия). В пустыне Сахара сохранились развалины древнего города, возведенного из глыб этого своеобразного строительного материала. Город простоял много лет, ведь в пустыне практически не бывает дождей.

Подобные явления происходят и в природных условиях. Например, самородная сера образуется при охлаждении паров, выделяющихся из кратеров или трещин вулканов. Аналогичен «жизненный путь» многих других веществ, входящих в состав минералов. ■

Рукотворные драгоценности. Драгоценные камни всегда манили и привлекали к себе людей. Возникла задача «рукотворного» получения драгоценных камней.

Синтез искусственного кварца основан на кристаллизации из раствора.

Различные добавки позволяют получить настоящую россыпь драгоценных камней. Темно-дымчатая окраска кварца-мориона обусловлена примесью алюминия, причем готовые кристаллы подвергают рентгеновскому облучению для проявления окраски. Цвет голубого кварца (перунита) обусловлен примесями кобальта.

Аметистовая окраска кварца вызывается атомами железа в необычной степени окисления $+IV$. Они замещают атомы кремния в кварце. При малом содержании ионов железа в кварце окраска искусственных аметистов бурая, а при высоком — зеленая. Цвет зависит даже от того, каким образом распределены атомы железа в кристалле. Для проявления аметистовой окраски кристаллы облучают. ■

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ И ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Когда человек берет в руки ложку или вилку из нержавеющей стали или же, гуляя, проходит мимо бронзового памятника на бульваре, ему в голову не приходит, какие удивительные вещества — металлические сплавы. А ведь это твердые растворы разных металлов друг в друге. Нержавеющая сталь, например, кроме железа содержит еще хром, никель и марганец, а бронза, помимо меди, включает олово и свинец.

Кристаллы аметистового цвета. Можно за две-три недели вырастить красивые кристаллы твердых растворов солей и у себя дома. Для этого потребуются стеклянная банка, проволока и нитка, да еще необходимый запас солей, кристаллы которых вы собираетесь выращивать. Эффектно выглядят «доморощенные» кристаллы чистых алюмокалиевых и хромокалиевых квасцов (бесцветные либо фиолетовые октаэдрические многогранники), и очень хороши такие же октаэдрические кристаллы нежно-сиреневого цвета, которые вырастают из раствора смеси этих солей.

Сначала готовят как можно более концентрированный раствор соли или смеси солей и наливают его в банку, а потом с помощью проволоочной перемычки подвешивают в растворе на нитке кристаллическую «затравку» — маленький кристаллик. На этой «затравке» и предстоит расти будущему экспонату коллекции кристаллов. Банку, не закрывая, ставят в теплое место. Когда кристалл станет достаточно большим, его вынимают, обсушивают мягкой тряпочкой или бумажной салфеткой, обрезают нитку и покрывают грани бесцветным лаком, чтобы предохранить от «выветривания» на воздухе. ■

Металлические растворы. Твердые растворы получаются, когда в кристаллической решетке одного вещества — не обязательно металла — без изменения ее строения располагаются атомы или ионы другого вещества. Например, в кристалле металлического серебра Ag все атомы можно последовательно заменить атомами золота Au. Кристаллическая решетка при этом останется по существу прежней, только вместо одного металла (серебра) сначала получается ряд сплавов со все растущим содержанием золота и, наконец, второй металл (чистое золото). В этом случае химики говорят, что образуется «неограниченный твердый раствор» или что золото и серебро неограниченно растворимы друг в друге. ■

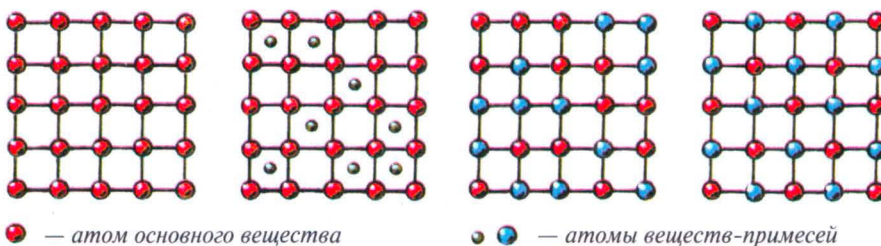
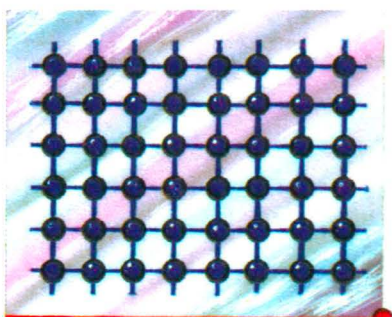


Схема образования твердых растворов внедрения и замещения.

Химическая диковинка: жидкие кристаллы. Жидкие кристаллы действительно существуют — это вещества, обладающие свойствами и жидкостей, и кристаллов. Их даже нельзя считать «химической редкостью», поскольку из каждой тысячи новых органических веществ, синтезируемых в лабораториях мира, по крайней мере пять — жидкие кристаллы. По механическим свойствам это вещества более или менее текучие, а в оптическом отношении они в точности повторяют свойства кристаллов. ■

Жидкие «нитки» и холестерин. Второй тип жидкокристаллических веществ называется нематическим (от греч. «нема» — «нить»). Эти вещества содержат нитевидные частицы, которые либо прилипают к стенкам сосуда, либо остаются свободными. Эти нити выглядят «причесанными» и направлены параллельно друг другу, но могут скользить вверх и вниз. Подходящая аналогия для нематических жидких кри-



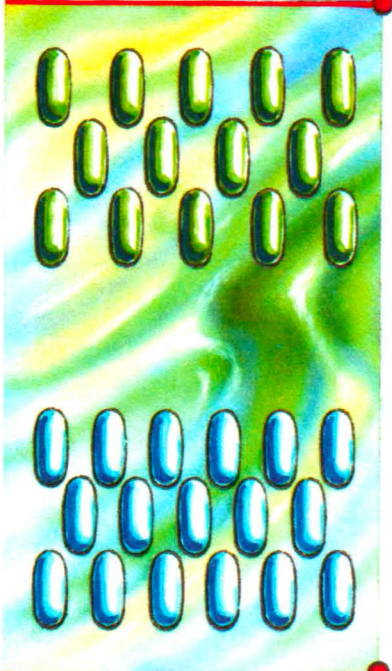
1

сталлов — длинная коробка с короткими карандашами, которые могут свободно поворачиваться вокруг своей оси, перемещаться вдоль коробки, но никогда не встают поперек.

Столь своеобразное строение — причина совершенно необычных оптических свойств холестерических жидких кристаллов. Обычный (неполяризованный) свет, проходя через такие вещества, распадается на два луча, которые преломляются по-разному. Когда бесцветный, как вода, холестерический жидкий кристалл попадает в зону пространства с меняющейся температурой, он начинает принимать удивительно яркую окраску. Кристалл может стать сначала фиолетовым, затем голубым, зеленым, желтым, красным и, наконец, опять бесцветным.

2

Сейчас с жидкокристаллическими индикаторами человек сталкивается практически ежедневно, глядя на циферблаты электронных часов и калькуляторов, экран переносного компьютера — «ноутбука», электронные табло на вокзалах и в аэропортах, на рекламные щиты с «живым» изображением. ■

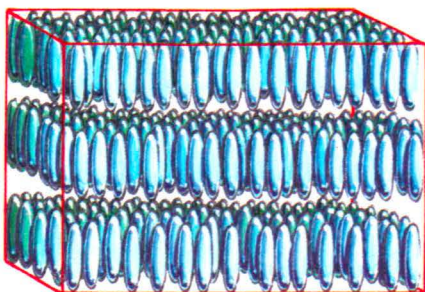


3

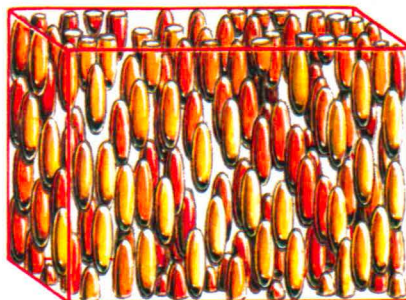


Расположение частиц в структуре вещества в различных состояниях:

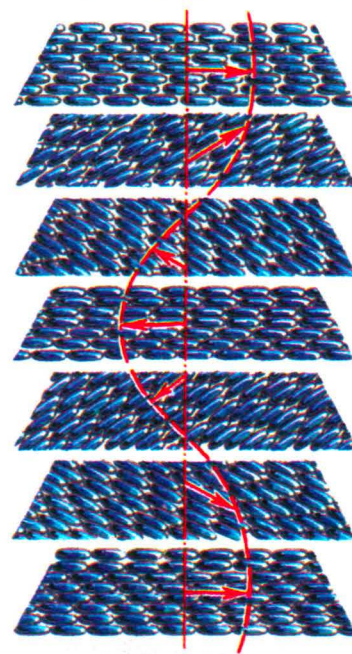
- 1 — кристалл;
- 2 — жидкий кристалл;
- 3 — жидкость.



Смектический жидкий кристалл.



Нематический жидкий кристалл.



Колебания видимого света в слоях холестерического жидкого кристалла.

Широко известен случай, связанный с золотой короной древнегреческого царя Гиерона. Легенда гласит, что, решая поставленную перед ним задачу — определить подлинность короны из золота, — древнегреческий ученый Архимед (около 287—212 до н.э.) открыл закон, который увековечил его имя: «Всякое тело, погруженное в жидкость, теряет в своем весе столько, сколько весит вытесненная им жидкость». ■

ИСТИННЫЕ И КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Одно из самых важных свойств воды — ее способность растворять многие вещества. Растворы очень важны, причем не только для промышленности или быта (ведь многие реакции, совсем не протекающие или протекающие с трудом, в растворе идут легко, и их ходом можно управлять).

Растворы сыграли огромную роль и в возникновении самой жизни на Земле. Вода океанов содержит сотни веществ: соли, комплексные соединения, органические вещества. Именно в этом «супе» впервые появились живые организмы, из него они получали необходимые для роста и развития вещества. Живые существа вышли на сушу и поднялись в воздух, но сохранили в своем организме водные растворы в виде крови, плазмы, межклеточных жидкостей, где содержится весь необходимый им запас молекул и ионов.

Разные растворы. Растворами называют однородные смеси, состав которых можно менять в некоторых более или менее широких пределах. Наиболее известны жидкие растворы. Например, газированная вода — это раствор газообразного диоксида углерода CO_2 в воде. Воздух — газообразный раствор кислорода O_2 , диоксида углерода CO_2 , водяных паров и аргона Ar в азоте N_2 . Сплав, из которого сделаны металлические монеты, — это твердый раствор никеля в меди.

В растворе всегда присутствует не меньше двух веществ-компонентов — это растворитель и растворенное вещество. Растворы — один из видов дисперсных систем (от лат. *dispersus* — «рассеянный», «рассыпанный»), на которые принято подразделять любые смеси веществ. Дисперсные системы могут быть разными.

В истинных растворах размеры распределенных в растворителе частиц не превышают 1 нм; 1 нм (нанометр) равен $1 \cdot 10^{-9}$ м. В случае коллоидных растворов размеры распределенных частиц находятся в интервале 1—100 нм, а во взвесьях — суспензиях, эмульсиях, аэрозолях превышают 100 нм. Самая распростра-

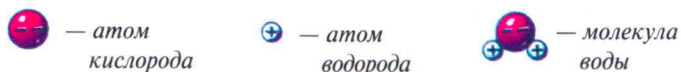
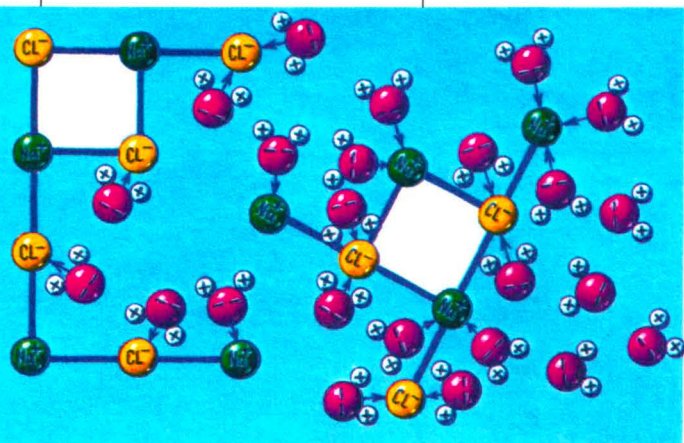
ненная суспензия — это дорожная грязь: она содержит частицы алюмосиликатов (глины) в водной среде. Приводя пример эмульсии, обычно вспоминают молоко — мельчайшие капельки жира, распределенные в воде. Аэрозоли — это туман, смог, изморозь (капельки воды, частицы твердой сажи, мельчайшие кристаллики льда, взвешенные в газообразной среде).

Если содержание растворенного вещества в растворе невелико, то он считается разбавленным, если внушительное — концентрированным. «Аппетит» растворителя по отношению к растворенному веществу имеет и количественное выражение: это растворимость вещества — способность его растворяться в данном растворителе при определенной температуре. Если взять полстакана горячей воды и насыпать в него столовую ложку поваренной соли — хлорида натрия NaCl , а потом размешать, то соль полно-



Галит — каменная соль.

Растворение кристалла хлорида натрия в воде.



стью растворится. Ни одной крупинки не будет видно в стакане: там образовался раствор хлорида натрия. Молекулы воды «набрасываются» на кристалл хлорида натрия, состоящий из катионов и анионов, со всех сторон и «отгрызают» один за другим катионы Na^+ и анионы Cl^- , составлявшие до того правильную ионную кристаллическую решетку.

В природе сами собой происходят обычно только те процессы, от которых можно ожидать некоторого выигрыша энергии. Такой выигрыш энергии при образовании раствора соли из кристаллов и чистой воды обязательно появится: ведь каждый из ионов в растворе оказывается окружен множеством молекул воды, образующих с ним довольно прочные ионно-молекулярные химические связи.

Химики в таких случаях говорят, что образуются гидраты или (если растворителем служит не вода) сольваты. При возникновении любых химических связей, даже не очень сильных, обязательно выделяется энергия. Значит, растворение соли в воде — процесс энергетически выгодный.

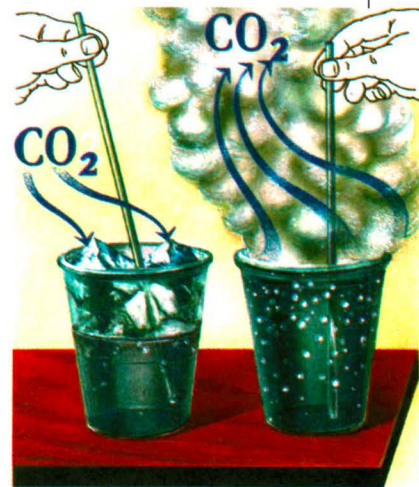
Добавляя в стакан с горячей водой все большее количество соли — до тех пор, пока она не перестанет растворяться, а начнет оседать на дне стакана, — можно получить насыщенный раствор соли. Если теперь осторожно слить из стакана часть раствора без кристаллов и поставить прозрачную жидкость охлаждаться, можно дожидаться выделения кристаллов хлорида натрия в виде прозрачных кубиков правильной формы. Значит, при более низкой температуре стала ниже и растворимость. ■

Чудеса кристаллизации. Если при заданных температуре и давлении концентрация растворенного вещества ниже, чем в насыщенном растворе, то говорят о получении раствора ненасыщенного, если выше — пересыщенного. Пересыщенные растворы очень неустойчивы: при введении маленького кристаллика растворенного вещества, при перемешивании или сотрясении все избыточное количество растворенного вещества выпадает в виде кристаллов.

Химикам хорошо известен опыт, который, кстати, можно поставить и дома. Нагревая пентагидрат тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — фотографический фиксаж, или гипосульфит натрия, — получают расплав (точнее, очень концентрированный раствор в кристаллизационной воде — все-таки здесь ее пять молекул), а потом осторожно охлаждают его. Образуется пересыщенный раствор, который при внесении крохотного кристалла тиосульфата натрия мгновенно кристаллизуется во всем объеме, который он занимает. ■

Растворимость и температура. Растворимость веществ может быть самой разной. В 100 мл холодной воды растворяется 35 г хлорида натрия, а сахара (сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) — 94 г. Многие вещества считаются практически нерастворимыми, хотя и у них есть некоторая, пусть очень низкая, растворимость. Например, в 100 мл холодной воды растворяется около 0,2 г сульфата кальция CaSO_4 , карбоната кальция CaCO_3 — еще меньше: 0,0005 г. А растворимость хлорида серебра AgCl — всего 0,0002 г в 100 мл воды.

Растворимость веществ зависит и от температуры. Одни вещества при более высокой температуре растворяются лучше (та же поваренная соль — хлорид натрия NaCl , сахар — сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, питьевая сода — гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , алюмокалиевые квасцы — сульфат калия-алюминия $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, калийная селитра — нитрат калия KNO_3), другие — наоборот, хуже (карбонат лития Li_2CO_3 , фторид лития LiF). Есть и такие вещества, растворимость которых одинакова при любой температуре (например, фторид кадмия CdF_2).



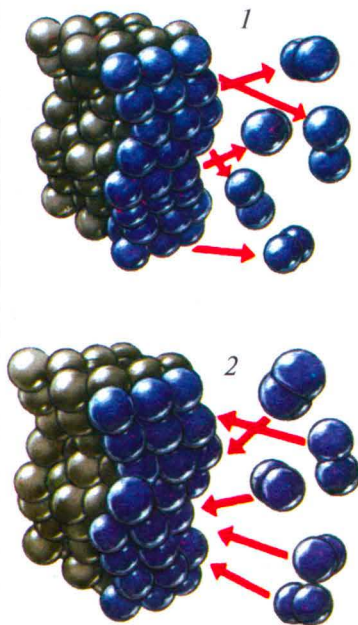
Дым из воды.

Твердый диоксид углерода («сухой лед») в воде бурно переходит в газообразное состояние.

Дым из воды. В стакан с водой бросают кусочек «сухого льда» — твердого диоксида углерода CO_2 . Тотчас же вода забурлит, а из стакана повалит густой белый «дым», образованный охлажденными водяными парами, которые увлекает за собой возгоняющийся диоксид углерода. Этот «дым» безопасен.

Твердый диоксид углерода возгоняется (переходит из кристаллического в газообразное состояние) без плавления при весьма низкой температуре -78°C . В жидком виде CO_2 может находиться только под давлением. ■

Достижения в коллоидной химии, на первый взгляд чисто теоретические, многое прояснили в атомно-молекулярном строении вещества и заложили основы методов будущих исследований живой клетки. Ведь не только кровь и протоплазма клеток, но и все растительные и животные ткани — это сложные коллоидно-химические системы. Расплавы — «пирозоли», содержащие распределенные в них частицы «коллоидных» размеров, при охлаждении кристаллизуются или застывают без образования кристаллов, образуя «стекла». Полученные твердые золи — это цветные стекла (например, рубиновые), эмали, наконец, многие из драгоценных и полудрагоценных камней. ■



Процесс растворения и осаждения. 1 — переход частиц осадка в раствор; 2 — выпадение осадка из раствора.

Главная причина этого состоит в разной прочности связей в кристаллических решетках веществ и разной прочности сольватов, которые частицы веществ образуют в растворе. Химики сделали вывод, что в том случае, когда кристаллическая решетка растворяемого вещества очень прочна, а образующиеся при растворении соединения с растворителем (сольваты) дают не большой выигрыш энергии, повышение температуры увеличивает растворимость.

Если же, наоборот, кристаллическая решетка не очень крепкая, зато в сольватах связь прочная и выделение энергии значительное, то при повышении температуры растворимость будет уменьшаться.

Температура не влияет на растворимость в том случае, когда прочность кристаллической решетки вещества примерно равна энергии связи в сольватах. Явление пересыщения растворов открыл в 1803 г. российский химик, академик Товий Ловиц. ■

Причуды коллоидов. Примерно в 1860 г. английский химик Томас Грэм обнаружил, что такие вещества, как клей, желатин, крахмал, очень медленно диффундируют (перемещаются) в водном растворе. Более того, оказалось, что если водный раствор смеси такого клееподобного вещества и, например, сахара поместить в мешок из пергамента (полупроницаемого материала), а потом опустить в холодную воду, то через некоторое время сахар полностью проникнет через стенки мешка и уйдет с водой, а клей останется.

Вещества, не проникающие через полупроницаемые пленки и малоподвижные в воде, Грэм назвал коллоидами (от греч. «колла» — «клей»). Некоторые коллоиды состоят из молекул с известной молекулярной массой (правда, очень больших); другие — из агрегатов частиц — молекул, ионов.

Грэм ввел еще термины «золь» — для коллоидных растворов (смесей, напоминающих жидкий кисель) и «гель» — для смесей с такой структурой, которая уже не позволяет им быть подвижными, иначе говоря, для студней.

Коллоиды давно были известны ученым. Еще Парацельс (1493—1541) писал об «аурум потабиле» — золотом напитке, который представляет собой не что иное, как коллоидный раствор золота в воде. В XVII—XVIII вв. исследователи наблюдали коагуляцию (от лат. coagulatio — «свертывание», «затвердевание») коллоидных растворов белков и других соединений.

Неорганические золи можно получить распылением в воде твердого вещества, которое по какой-либо причине нельзя растворить. Это относится, в частности, к коллоидным растворам золота Au, метагидроксида железа FeO(OH) или сульфида мышьяка As₂S₃ в воде.

Золи золота, которые получают при добавлении восстановителя к разбавленному раствору хлорида золота, известные еще алхимикам XVII в., детально исследовал английский химик и физик Майкл Фарадей (1791—1867). Очень часто эти золи окрашены в различные яркие цвета — рубиново-красный, синий, зеленый... Это разнообразие объясняется рассеянием света в коллоидном растворе.

Коллоидные растворы (золи) стабилизируются, если на поверхности частиц появляется электрический заряд, и, наоборот, теряют устойчивость при потере заряда или перезарядке (смена знака заряда). Это происходит чаще всего при добавлении каких-нибудь неорганических солей, например хлорида натрия NaCl или перхлората лития LiClO₄.

К правильным представлениям о коллоидных растворах химики пришли только в конце XIX в. благодаря исследованиям ряда ученых, среди которых особо следует отметить австрийца Рихарда Зигмонди (1865—1929). Он первым выяснил природу коллоидных растворов. ■

ВОДА И ИОНЫ

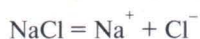
Все научные открытия совершаются своевременно — в том смысле, что у человека возникает потребность изучить нечто, до той поры непознанное... Именно этим объясняется возникновение и развитие теории электролитической диссоциации — важнейшего научного достижения шведского физикохимика Сванте Аррениуса (1859—1927).

Действительно, люди обратили внимание на необычные свойства растворов солей, кислот и оснований лишь тогда, когда попробовали испытать их отношение к электрическому току.

Это произошло во второй половине XIX столетия, и к изучению явлений, которые связаны с прохождением электричества через разные химические вещества, причастны очень многие ученые.

Что такое электролиты? Электролитами принято называть вещества (или их смеси), которые проводят электрический ток, не будучи металлами. Особую — ионную — природу электролитов первым заподозрил немецкий физик Рудольф Клаузиус. Он опроверг утверждение своего знаменитого английского коллеги Майкла Фарадея, считавшего, что в растворах электролитов ионы прочно связаны в виде молекул. Представления Клаузиуса о диссоциации (распаде) молекул электролита в растворе на отдельные заряженные частицы (ионы) в дальнейшем развивали и другие ученые. Наконец в 1883 г., после серии экспериментальных исследований, Сванте Аррениус сформулировал стройную теорию электролитической диссоциации.

По мнению ученого, если количество воды в растворе достаточно велико, то молекулы растворимой соли расщепляются на ионы полностью. Например, обычная поваренная соль — хлорид натрия NaCl — в таком «бесконечно разбавленном» растворе полностью диссоциирует на катионы натрия Na^+ и хлорид-анионы Cl^- :



А электрическая проводимость разбавленных растворов и реакционная способность растворенных электролитов зависят от количества содержащихся в них ионов.

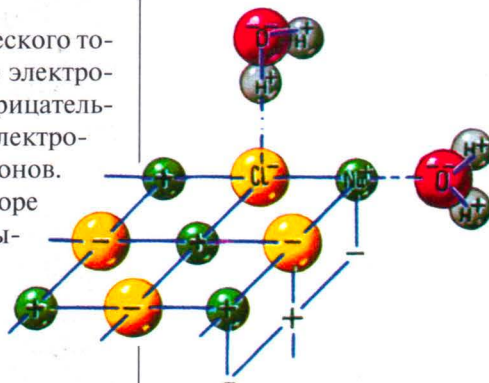
Положительные ионы — катионы — при прохождении электрического тока через раствор скапливаются, а потом получают недостающие электроны и разряжаются на отрицательном электроде — катоде. А отрицательные ионы — анионы — при пропускании тока отдают избыток электронов на положительном электроде — аноде. Отсюда и названия ионов.

Представления о диссоциации молекул электролита в растворе сформулировал Аррениус в докторской диссертации, которая была успешно защищена и опубликована в виде «приложения» к Трудам Академии наук в Стокгольме. Однако выводы шведского химика были довольно прохладно восприняты коллегами в его родном Упсальском университете. Это не позволило Аррениусу поступить на службу и продолжить исследования в избранном направлении.

Однако он был настолько уверен в своей правоте, что послал работу на отзыв виднейшим ученым Европы — Клаузиусу, Оствальду, Вант-Гоффу...



Сванте-Август Аррениус.



Взаимодействие между молекулами воды и ионами соли при растворении хлорида натрия.

Что такое индикаторы?

Когда среда кислая, в растворе оказывается избыток катионов водорода (точнее катионов оксония H_3O^+), когда щелочная — в растворе избыток гидроксидных анионов. Если в растворе катионов оксония и гидроксид-анионов поровну, то среда считается нейтральной. Катионы H^+ и анионы OH^- непрерывно борются за первенство, а быстро определить, кто в их состязании победитель, нам помогают «судьи» этой «олимпиады» — кислотно-основные индикаторы.

Эти вещества-указатели меняют цвет в зависимости от того, в какую среду — кислую, щелочную или нейтральную — они попали.

Причина изменения окраски заключается в том, что молекула индикатора и его ион (катион или анион), который образуется при реакции с катионами оксония (с кислотами) или гидроксид-ионами (со щелочами), окрашены по-разному.

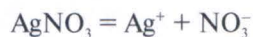
Вообще-то кислотно-основных индикаторов существует великое множество, но наиболее распространены лакмус, фенолфталеин и метилоранж.

Самым первым появился кислотно-основной индикатор лакмус. Это водный настой лакмусового лишайника, растущего на скалах в Шотландии. Этот индикатор случайно открыл в 1663 г. английский химик и физик Роберт Бойль. Позднее настоем лакмуса стали пропитывать фильтровальную бумагу; ее высушивали и получали таким способом индикаторные «лакмусовые бумажки». Они приобретали синий цвет в щелочном растворе и красный — в кислом. ■

Роберт Бойль обнаружил, что лакмусовый лишайник, в изобилии растущий в Шотландии, становится красным в кислотах и синее в растворах щелочей.

И труды Аррениуса получили признание, если так можно выразиться, сначала в международном масштабе и лишь много позже — у него на родине. Особенно горячее участие и поддержку Аррениус нашел у Вильгельма Оствальда, который решил использовать некоторые идеи молодого ученого в своих исследованиях. ■

Сильные и слабые электролиты. Если нитрат серебра AgNO_3 растворять в воде, то ионная кристаллическая решетка этой соли разрушается полностью. В результате в растворе оказываются катионы серебра и нитрат-ионы:

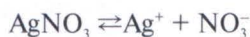


В данном случае нитрат серебра ведет себя как сильный электролит. Степень диссоциации AgNO_3 в водном растворе равна 100%, или 1,00.

Степень диссоциации $\alpha_{\text{дисс}}$ измеряется отношением молярной концентрации вещества, подвергшегося диссоциации ($c_{\text{дисс}}$), к исходной (или, как говорят химики, к «аналитической») концентрации растворенного вещества $c_{\text{исх}}$:

$$\alpha_{\text{дисс}} = c_{\text{дисс}} / c_{\text{исх}}$$

Однако нитрат серебра можно растворить не только в воде, но и, например, в ацетонитриле CH_3CN . В этом случае молекулы растворителя «отгрызают» от кристаллической решетки исходной соли не только отдельные катионы или анионы, но и электронеутральные молекулы соли:

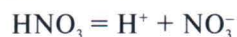


Индикаторы меняют окраску	Кислая среда	pH перехода	Щелочная среда
Метилоранж		$\xrightleftharpoons[3,1]{4,4}$	
Лакмус		$\xrightleftharpoons[5,0]{8,0}$	
Фенолфталеин		$\xrightleftharpoons[8,0]{9,6}$	
Бромэтиловый синий		$\xrightleftharpoons[6,2]{7,6}$	

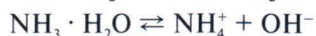
Так что степень диссоциации соли будет меньше 100%, или 1,00, а нитрат серебра в органическом растворителе ацетонитриле ведет себя как слабый электролит. Но, кроме солей, к числу электролитов химики относят еще кислоты и основания. ■

Чем кислота отличается от основания? Хотя представления о кислотах и основаниях существуют уже несколько столетий, долгое время химики затруднялись выработать единое определение этих понятий. Алхимики считали кислотами любые вещества, кислые на вкус. Более того, проводя реакции нейтрализации с участием кислот, они определяли момент окончания реакции, пробуя смеси веществ языком. Появление первых химических кислотно-основных индикаторов (от лат. indicator — «указатель»), которые меняли цвет в зависимости от кислотности среды, стало огромным шагом науки вперед. Самым первым индикатором был настой лишайника лакмуса, свойства которого обнаружил еще английский химик и физик Роберт Бойль (1627—1691). Кислоты и основания начали определять как вещества, влияющие определенным образом на окраску индикаторов.

Сванте Аррениус объяснял появление ионов в растворе тем, что в воде происходит электролитическая диссоциация веществ. При этом, по мнению Аррениуса, любая кислота в водном растворе образует катионы водорода H^+ , а основание — гидроксид-анионы OH^- . При этом сильные кислоты и сильные основания в очень разбавленных растворах диссоциируют нацело. Так, например, ведут себя в водном растворе азотная кислота HNO_3 и гидроксид натрия $NaOH$:



Слабые кислоты и основания, например азотистая кислота HNO_2 и гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$, диссоциируют частично (обратимо):



Изменение окраски индикаторов в зависимости от кислотности среды.

Фенолфталеин, который применяется в виде спиртового раствора, становится в щелочной среде малиновым, а в нейтральной и кислой он бесцветен. Индикатор метилоранж, или, иначе, «метилоранж», действительно имеет такой цвет в нейтральной среде. В кислотах его окраска розово-малиновая, а в щелочах — желтая. Если нет настоящих химических индикаторов, можно успешно применять для определения кислотности среды... домашние, полевые и садовые цветы и даже сок многих ягод (вишни, черноплодной рябины, смородины). Розовые, малиновые или красные цветы герани, лепестки пиона или цветного горошка станут голубыми, если опустить их в щелочной раствор. Посинеет в щелочной среде и сок вишни или смородины. Наоборот, в кислоте те же «реактивы» примут розово-красный цвет. Растительными кислотно-основными индикаторами здесь являются красящие вещества «антоцианы». Именно они придают разнообразные оттенки многим цветам и плодам. ■

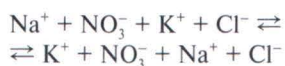
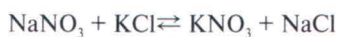


Цвет универсального индикатора меняется в зависимости от pH. Значения водородного показателя указаны на этикетках колбочек.

Когда обменные реакции идут до конца? Ионы,

которые получились в растворе в результате электролитической диссоциации, находятся в непрерывном движении. Если они «наткнутся» на тех своих собратьев по раствору, с которыми могут образовывать нечто новое — осадок труднорастворимого вещества, газообразный продукт или воду, то тут же это делают. Когда смешивают растворы двух электролитов, ионы которых способны образовать осадок, газ или воду, происходят реакции двойного обмена. В результате получают совершенно новые продукты. Приведем примеры таких реакций.

Когда в результате обменных «манипуляций» с ионами не выделяются ни осадок, ни газообразное вещество, ни вода, ни слабая кислота, реакции обмена обратимы и не идут до конца. Это значит, что в растворах получаются смеси ионов, например:



Теория Аррениуса хорошо объясняла поведение веществ в растворах, но только до тех пор, пока это объяснение носило качественный характер. Стоило сделать попытку количественного объяснения закономерностей поведения кислот и оснований, как возникал целый ряд трудностей. И главная из них состояла в том, что идея электролитической диссоциации никак не учитывала роли воды, считая ее лишь инертной средой — не более чем «сценой», где разыгрываются химические «драмы».

Но ведь это совсем не так! Не случайно химики (или, точнее, еще алхимики) утверждали: «сопрога non agunt, nisi fluida» — «вещества не реагируют друг с другом, не будучи жидкими» (т.е. растворенными в воде).

Это очень древнее положение основано на опыте использования водных растворов. Можно перевести алхимическое правило иначе: «если растворишь вещества в воде, они будут реагировать лучше и быстрее».

Невозможно предположить, что ионы и молекулы растворенных веществ никак не связаны с молекулами воды — растворителя во многих отношениях «универсального». И действительно, не только катион водорода мгновенно образует в воде катион оксония по реакции:



но и соли, такие, как сульфат бериллия или хлорид алюминия, при растворении в воде тоже превращаются в аквакатионы $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



Образовавшиеся аквакатионы, а также и анионы солей в растворе оказываются окружены еще одной, более рыхлой гидратной оболочкой (состоящей из большого количества слабо связанных молекул воды).

Образно говоря, частицы растворенного вещества надевают на себя две «шубы» из молекул воды. ■

Брэнстед и Лоури уточняют теорию Аррениуса.

В настоящее время химики всего мира используют достаточно простую, но весьма совершенную протонную теорию кислот и оснований, разработанную в первой половине XX в. Йоханнесом Брэнстедом и Томасом Лоури. Главная роль в определении понятий «кислота» и «основание» здесь отводится простейшей химической частице H^+ — протону, катиону водорода. Кислота — это частица (молекула или ион) вещества, способная отдавать протон своим партнерам по химической реакции (или, как говорят хими-

ки, быть «донором протонов»). А основание — частица, способная принимать протон от химических партнеров (основание еще называют «акцептором протонов»).

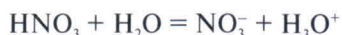
Вещества, теряющие или приобретающие протоны, носят имя веществ-протолитов, а саму реакцию между протолитами называют **протолизом**.

В самом общем виде эту реакцию выражают уравнением:



Конкуренция между частицами веществ HA и HB за обладание протоном не только делает протолитическую реакцию обратимой, но и приводит ее к состоянию протолитического равновесия.

Итак, кислоты в водном растворе будут отдавать протоны... Но — кому? Конечно же, молекулам воды, которые при этом превратятся в катионы оксония. Сильные кислоты навеки расстанутся с атомами водорода, входившими в состав их молекул, а сами превратятся в анионы кислот:

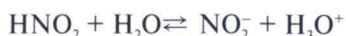


При этом анионы сильных кислот (таких, как азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 , хлорная HClO_4 — нитрат-анион NO_3^- , сульфат-анион SO_4^{2-} , перхлорат-анион ClO_4^- и др.) проявляют в дальнейшем удивительное равнодушие к протонам, «не замечая» этих юрких частиц, носителей кислотных свойств.

Данные анионы принято считать непротолитами, а само их существование очень помогает химикам разобраться со странным поведением в водном растворе некоторых солей, подверженных гидролизу.

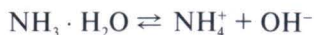
Слабые кислоты в водном растворе подвергаются обратимому протолитическому взаимодействию с водой.

Образующиеся в результате анионы слабых кислот — азотистой HNO_2 , фтороводородной HF, уксусной CH_3COOH (такие, как нитрит-анион NO_2^- , фторид-анион F^- , ацетат-анион CH_3COO^- и др.) проявляют заметные «симпатии» к протонам, входящим в состав катионов оксония H_3O^+ :



Очевидно, что катион оксония может играть роль кислоты и отдавать протон партнерам на химической «сцене».

Передачу протона в молекуле гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (слабого основания) и получение в результате катиона аммония NH_4^+ , обладающего некоторой (хотя и не очень большой) склонностью к отдаче протонов (а значит — слабокислотными свойствами), отражает следующее уравнение реакции:



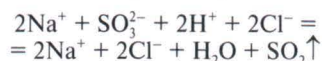
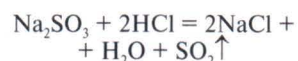
Следовательно, гидроксид-ион способен принимать протоны и играть роль основания в протолитических реакциях.

Однако самые главные в протолитических реакциях — молекулы растворителя (воды); они то принимают протоны от кислот, то отдают протоны, встречаясь с основаниями... При этом молекулы воды превращаются в катионы оксония H_3O^+ или гидроксид-ионы OH^- .

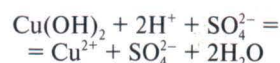
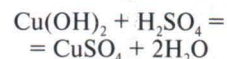
Словом, это универсальные «актеры» на химической сцене. ■

...От слов «пундус гидрогениум». Ионы водорода H^+ (а если уж быть точными, катионы оксония H_3O^+) в растворе любой кислоты действуют на окончания чувствительных нервных волокон чело-

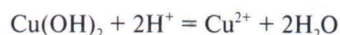
Реакции обмена, в которых выделяется газообразный продукт, идут до конца. Например, разложение хлороводородной кислотой HCl хорошо растворимого сульфита натрия Na_2SO_3 дает газ — диоксид серы SO_2 , в растворе оказывается хлорид натрия NaCl . После окончания реакции можно будет выпарить раствор и выделить кристаллы NaCl :



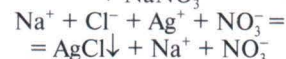
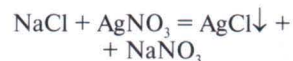
Кислота и основание при взаимодействии дают соль и воду, и реакция обмена тоже идет до конца. Например, малорастворимый гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ реагирует с серной кислотой H_2SO_4 с выделением воды; одновременно в растворе появляются катионы меди Cu^{2+} :



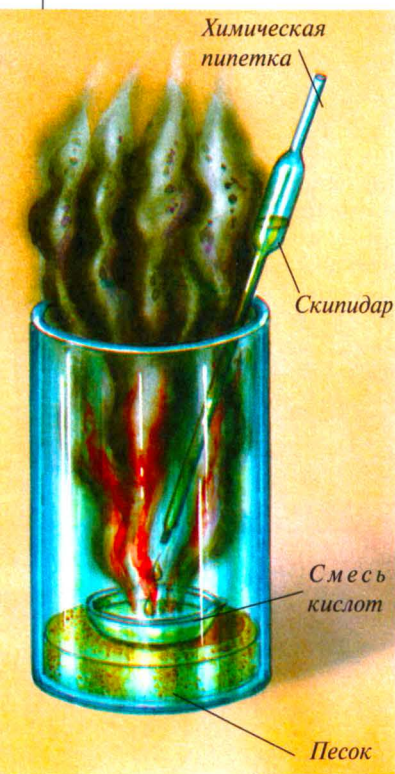
или в сокращенной форме:



Соль хлорид натрия NaCl при взаимодействии с другой солью — нитратом серебра AgNO_3 в водном растворе обменивается анионами и выделяет хлорид серебра AgCl :



Эта реакция обмена идет до конца — выпадает осадок. Если его отфильтровать, а раствор выпарить, можно будет получить и второй продукт двойного обмена — соль нитрат натрия NaNO_3 . ■



«Дымящийся вулкан».

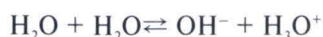
Если в стакан со смесью концентрированных серной и азотной кислот приливать по каплям скипидар, можно увидеть, как он воспламеняется и сгорает, выделяя густой черный дым с обилием копоти.

века, вызывая субъективное ощущение кислого. Поэтому кислотность любого раствора химиками определяют через концентрацию H^+ или H_3O^+ , выраженную в моль/л (моль — это химическая единица измерения количества вещества, 1 моль катионов водорода имеет массу 1 г). Эта концентрация очень мала (составляет миллионные доли моля на литр раствора).

Гораздо удобнее пользоваться предложенными в 1909 г. датским физико-химиком и биохимиком Сереном Серенсеном логарифмическими единицами измерения кислотности: pH (от *лат.* *pundus hydrogenium* — «вес водорода»):

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Если pH равен 7, то концентрация катионов водорода в растворе составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л и раствор нейтральный, т.е. не кислый и не щелочной. Это действительно так, поскольку в воде, которая является амфолитом (т.е. проявляет одновременно свойства кислоты и основания), протекает реакция автопротолиза:



Равновесие автопротолиза количественно характеризуется ионным произведением растворителя (воды). Оно обозначается K_w и при температуре 25 °C равно $1 \cdot 10^{-14}$. В чистой воде концентрации гидроксид-ионов и катионов оксония равны между собой и составляют $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Отрицательный логарифм этой концентрации как раз будет равен 7. Чем меньше значение pH, тем кислее раствор.

Например, при pH = 3 концентрация H^+ равна $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л — в 10 000 раз больше, чем в нейтральной среде, т.е. раствор кислый. В щелочной среде значение pH всегда больше 7, и концентрация катионов водорода во много раз меньше, чем в нейтральной. ■

«Силачи» и «слабаки» в мире кислот и оснований.

Чтобы сравнить между собой по силе все известные кислоты, достаточно выстроить их в ряд в соответствии со шкалой кислотности. Самые большие степени протолиза (при одинаковых концентрациях) будут отвечать самым сильным кислотам, а самые маленькие — самым слабым.

Так, для очень слабой кислоты — циановодородной HCN, которая подвергается протолизу в водной среде с образованием цианид-аниона CN^- и катиона оксония:



значение степени протолиза при концентрации 0,1 моль/л равно $7 \cdot 10^{-3}$ процентов. Для уксусной и фтороводородной кислот, протолиз которых ведет к образованию ацетат-ионов или фторид-ионов:



значения степени протолиза при той же концентрации равны 1,32% и 8,16%, соответственно.

Можно сразу сделать вывод, что уксусная кислота сильнее, чем циановодородная, но слабее, чем фтороводородная.

Если все известные кислоты (точнее, все сопряженные пары кислота/ос-

нование) расположить в порядке уменьшения степени протолиза при одинаковой концентрации, то получится **шкала кислотности**.

С помощью этой шкалы можно оценивать и силу оснований. Вот пример, который подтверждает применимость этого вывода к любым основаниям. Хорошо известно, что в водном растворе соды — щелочная среда. Кстати говоря, именно на этом основано широкое применение данного вещества для умягчения воды, стирки и мытья.

Химики объясняют поведение соды — карбоната натрия Na_2CO_3 — ее гидролизом. Одна из стадий гидролиза — протолиз карбонат-аниона, который получается при диссоциации карбоната натрия:



Это уравнение реакции позволяет сделать вывод о довольно заметных щелочных свойствах соды в водном растворе.

Степень протолиза карбонат-иона составит 4,62% (для концентрации 0,1 моль/л). Следовательно, значение водородного показателя (pH) в таком растворе будет равно примерно 11,7 — почти как в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,004 моль/л. ■

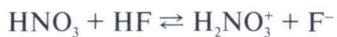
В протолизе главное — функция. Чем хороша протонная теория? Она рассматривает проявление веществами кислотных и основных свойств вне зависимости от их агрегатного состояния и применяемого растворителя. Взаимодействие может происходить в газовой, жидкой или твердой фазе и в растворе, а растворитель может быть любым.

Например, в реакции газообразных аммиака NH_3 и хлороводорода HCl , приводящей к образованию твердого хлорида аммония NH_4Cl , хлороводород отдает протон молекуле аммиака. Значит, HCl в этой реакции является кислотой, а NH_3 — основанием:



Вещество состава HNO_3 в водном растворе — кислота, но не потому, что оно относится к типу кислотных гидроксидов и называется азотной кислотой, а потому, что при протолизе является донором протонов по отношению к воде.

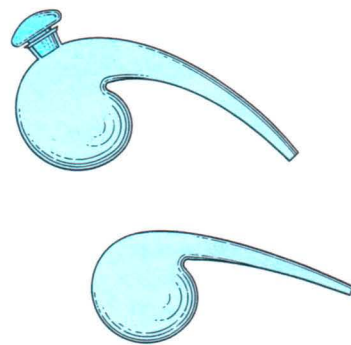
В другом растворителе, например во фтороводороде HF , это вещество будет уже основанием: ведь здесь HNO_3 служит акцептором протонов, поступающих от фтороводорода!



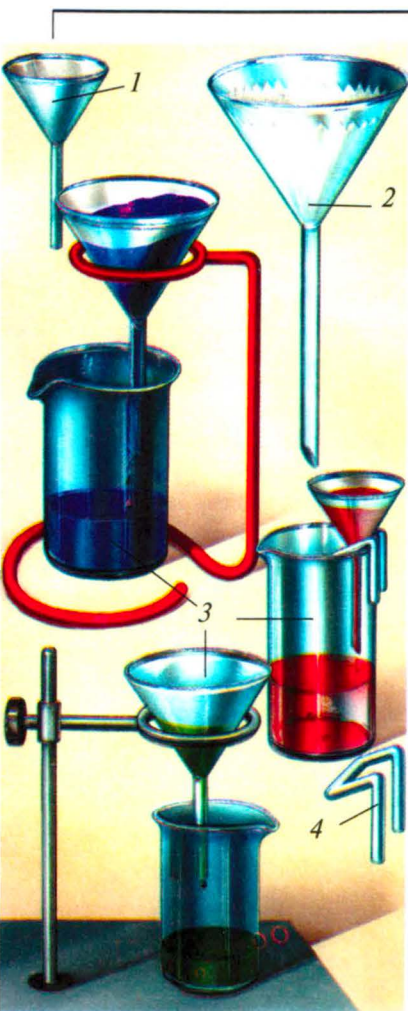
Протонная теория значительно расширяет набор кислот и оснований в любом растворителе, поскольку в качестве протолитов выступают не только нейтральные частицы, но также катионы и анионы (например, катионы и анионы солей). Свойства всех частиц-протолитов теперь можно охарактеризовать количественно.

Кроме того, протонная теория подготовила химическую науку к практическому использованию разных растворителей наравне с водой и направила усилия ученых в сторону разработки технологии синтеза соединений с применением неводных растворителей. А в неводных средах оказалось возможным получить те вещества, которые традиционными способами получить не удается. ■

Колбы и реторты. Первыми химическими сосудами были колбы (у алхимиков они носили название «алембик»). Ими уже пользовался арабский ученый Джабир ибн Хайян (Гебер) в IX в. Вслед за алембиком появилась реторта, которую до сих пор считают символом химических экспериментов (да и вообще химии). Это был первый перегонный аппарат, хотя не слишком удобный для использования: ведь налить в реторту жидкость или засыпать порошок стоило немалых трудов. Еще сложнее было извлечь из нее остаток химической реакции — чаще всего реторту приходилось разбивать. Однако именно с помощью этой химической посуды были впервые получены и очищены спирт и ацетон, серная и азотная кислоты и множество других веществ. ■



Реторты.



Чтобы отделить осадок от жидкости, химики применяют фильтрование через бумажные фильтры на стеклянной воронке.

1 — воронка с гладким бумажным фильтром;

2 — воронка со складчатым бумажным фильтром;

3 — разные способы закрепления воронок;

4 — стеклянные «салазки» для закрепления воронки в стакане.

ДВУЛИКИЕ ВЕЩЕСТВА. АМФОТЕРНОСТЬ

В мире существуют вещи, абсолютно противоположные друг другу. «Волна и камень, стихи и проза, лед и пламень», северный и южный полюса магнита, положительный и отрицательный электрические заряды и, наконец, кислота и основание... Но порой в одном и том же веществе, предмете или человеке можно обнаружить диковинное сочетание, казалось бы, несовместимых свойств.

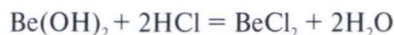
Выстроив цепочку химических превращений элементов-металлов и элементов-неметаллов, можно наблюдать удивительную картину. Типичные металлы, например натрий, магний, кальций, при окислении превращаются в оксиды — оксид натрия Na_2O , оксид магния MgO , оксид кальция CaO . Они имеют основной характер. Отвечающие им гидроксиды NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ совершенно явно делают среду щелочной.

Неметаллы (такие как углерод, сера, фосфор) образуют кислотные оксиды, которые под действием воды превращаются в кислотные гидроксиды (кислоты) — например угольную H_2CO_3 , серную H_2SO_4 , ортофосфорную H_3PO_4 . Однако существуют такие элементы, о которых сказать что-то определенное вряд ли удастся, т.к. в одних условиях они ведут себя как металлы, в других — как неметаллы, а их гидроксиды проявляют себя то как кислоты, то как основания...

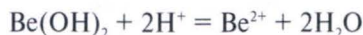
Действительно, у элементов бериллия Be , алюминия Al , хрома Cr , олова Sn , свинца Pb (и многих других) — словно два лица. Их оксиды и гидроксиды — амфотерные. ■

Амфоры, амфибии и... амфотерность. Что означает это слово? Оно происходит от греч. «амфо» — «двойкий», «двойной». Например, амфорами называются древнегреческие сосуды с двумя ручками. А земноводных животных (лягушек, жаб, тритонов) зоологи зовут амфибиями — ведь они могут жить и на суше, и в воде.

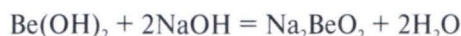
Амфотерный гидроксид, например малорастворимый в воде гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$, встречаясь с хлороводородной кислотой HCl , превращается в соль хлорид бериллия BeCl_2 :



и, следовательно, ведет себя вполне «основательно», подражая химическим свойствам типичных оснований. В ионном виде эта реакция выглядит как настоящая реакция нейтрализации:



Когда же на гидроксид бериллия «нападает» типичное основание (щелочь) гидроксид натрия NaOH , он ведет себя как кислота и образует соль — бериллат натрия Na_2BeO_2 , которая получится, если раствор после реакции выпарить досуха:



Если раствор не выпаривать, то уравнение реакции, протекающей между гидроксидом бериллия и раствором щелочи, придется записать по-другому:



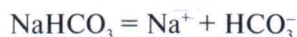
а в ионном виде:



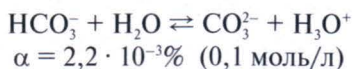
Это тоже реакция нейтрализации. Только надо иметь в виду, что в первом случае бериллий образует катион Be^{2+} , а в другом — входит в состав тетрагидроксобериллат-аниона $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$. Таким образом, гидроксид бериллия реагирует и с кислотой, и с основанием, превращаясь в соли. ■

Амфолиты. Кроме протолитов-кислот и протолитов-оснований, в мире химических веществ существуют амфолиты. Это такие протолиты, которые могут одновременно вести себя и как кислоты, и как основания. Ионы-амфолиты получают при диссоциации многих солей — гидроортофосфатов, гидрокарбонатов, гидросульфидов и других. Зададимся вопросом, какая среда — кислая или щелочная — будет в растворе питьевой соды — гидрокарбоната натрия?

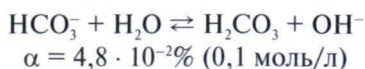
При растворении в воде гидрокарбонат натрия NaHCO_3 сначала диссоциирует на катион натрия Na^+ (непротолит) и гидрокарбонат-анион HCO_3^- :



У иона HCO_3^- есть возможность отдавать протон (как положено кислоте):

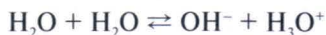


и принимать (как это делают основания):



Далее следует сравнить значения степеней протолиза между собой. Поскольку для второго процесса значение α больше, делаем вывод, что преобладает протолиз гидрокарбонат-иона по основному типу. А на практике это означает, что в его растворе щелочная среда. ■

Протолиз с приставкой «авто». Итак, установлено, что «двуликими» могут быть, во-первых, амфотерные гидроксиды, а во-вторых, анионы кислых солей. Кроме того, роль амфолитов способны играть вещества-растворители, например вода. Молекулы воды могут обмениваться протонами и превращаться при этом в катион оксония и гидроксид-анион:



Конкуренция между молекулами воды за владение протоном приводит к тому, что устанавливается равновесие автопротолиза, которое характеризуется **ионным произведением** воды K_B — произведением равновесных концентраций ионов H_3O^+ и OH^- .

Вода — самый распространенный, уникальный, но далеко не единственный растворитель-амфолит. Например, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ тоже подвергается автопротолизу и сам по отношению к себе является амфолитом.

Роль растворителей-амфолитов могут играть самые неожиданные химические «индивидуумы» с разнообразными значениями ионных произведений. А это означает разный характер участия этих жидких растворителей в реакциях, протекающих между растворенными в них веществами. ■

Фильтрация. Для отделения осадка от жидкости чаще всего применяется фильтрация с помощью бумажных фильтров и гладких стеклянных воронок. Воронку с фильтром закрепляют в кольце штатива либо с помощью специального приспособления из толстой проволоки, стекла или пластмассы.

Для изготовления простого фильтра берут квадратный кусок фильтровальной бумаги, соответствующий размерам воронки, складывают два раза, а затем обрезают ножницами так, чтобы получился сектор круга. После этого разворачивают фильтр и складывают уже в виде конуса, одна половина которого состоит из трех слоев бумаги, а другая — из одного. Гладкий фильтр должен плотно прилегать к стенкам воронки, особенно в ее верхней части, иначе фильтрация будет идти с трудом. Край фильтра должны быть на 5—10 мм ниже края воронки, а осадок не должен заполнять фильтр больше чем на 1/2 его высоты, т.к. тончайший слой осадка может подниматься по стенкам фильтра и «переползает» в фильтрат (жидкость).

Перед фильтрованием осадку дают отстояться, после чего осторожно (порциями, чтобы не прорвать намокшую фильтровальную бумагу) сливают раствор по стеклянной палочке на фильтр.

После того как будет отфильтрована основная масса раствора, к оставшемуся осадку добавляют чистый растворитель, размешивают смесь, снова дают отстояться и пропускают раствор через фильтр. В этой операции («промывке») из осадка удаляется значительная часть примесей. Наконец взбалтывают осадок с небольшим количеством растворителя и полученную суспензию по палочке переносят на фильтр.

Когда осадка не жалко и не требуется, чтобы он был чистым, его переносят на фильтр, не дожидаясь отстаивания. ■

Аппарат Киппа. Универсальным и очень удобным в обращении прибором для получения газов действием кислот на твердые вещества является аппарат Киппа.

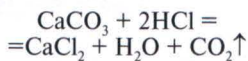
В 1853 г. голландский химик и аптекарь Петер-Якоб Кипп после многих неудачных попыток сконструировал прибор для получения газов при действии кислот на твердые вещества. Он был назван «аппарат Киппа» и не потерял своего значения до наших дней, а, более того, стал неперменной принадлежностью любой химической лаборатории.

Устройство аппарата несложное, и обращаться с ним сравнительно легко. Он состоит из двух отдельных частей: колбы-реактора, которая является единым целым с нижним резервуаром, и воронки с длинной трубкой, почти достигающей дна резервуара.

Для получения газа, например диоксида углерода, поступают следующим образом. В колбу загружают кусочки мрамора (карбоната кальция CaCO_3). Они должны быть достаточно крупными, чтобы не проваливаться в нижний резервуар из средней колбы-реактора.

Затем, наклонив аппарат, вставляют воронку, проверяют герметичность всех соединений прибора и наливают в него такое количество разбавленной хлороводородной кислоты HCl , чтобы колба-реактор была наполнена на $2/3$ своего объема.

Начинается реакция:



Образующийся газ выпускают из колбы-реактора в течение пяти минут, чтобы вытеснить весь воздух, а потом закрывают выходной кран. Кислота под давлением газа выходит из колбы в нижний резервуар, а оттуда — обратно в воронку. После прекращения подъема кислоты в воронке закрывают кран. Аппарат Киппа готов к работе.

Чтобы получить ток газа, достаточно открыть газоотводный кран колбы-реактора. ■

ГИДРОЛИЗ

Некоторые соли так активны, что взаимодействуют и с водой. В этом случае их раствор приобретает кислую или щелочную реакцию, хотя изначально в нем не было ни кислот, ни щелочей. Как это происходит?

В чистой воде катионов оксония H_3O^+ и гидроксид-анионов OH^- одинаковое количество: $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л при комнатной температуре.

Откуда берутся эти ионы? Ответ прост: вода сама по себе немножко диссоциирует (распадается) на катионы и анионы:



или, точнее, подвергается протолизу:



Нейтральная среда потому и нейтральна, что катионов H^+ и анионов OH^- (или, точнее, H_3O^+ и OH^-) в ней поровну. ■

Среда и гидролиз. Можно проверить с помощью индикатора кислотность чистой воды и водных растворов хлорида натрия NaCl , хлорида алюминия AlCl_3 и карбоната натрия Na_2CO_3 . Результат окажется удивительным: в растворе хлорида натрия среда нейтральная, как в чистой воде. Зато раствор хлорида алюминия — кислый, а карбоната натрия — щелочной.

Что же это значит? В растворе NaCl , как и в чистой воде, количество катионов H^+ и анионов OH^- осталось равным. В растворе хлорида алюминия AlCl_3 катионов H^+ стало больше, а в растворе карбоната натрия Na_2CO_3 увеличилось содержание анионов OH^- . Все это произошло за счет гидролиза — обменной реакции вещества с водой, в результате которой среда раствора становится кислой или щелочной. ■

Если соду бросить в воду. Когда в воде растворяют карбонат натрия Na_2CO_3 , сначала происходит электролитическая диссоциация этой соли на катионы Na^+ и анионы CO_3^{2-} :



Катион натрия будет аквакатионом, т. к. в воде он гидратирован — к нему со всех сторон присоединяется множество молекул воды. Больше с аквакатионом натрия ничего не происходит, т. к. он непротолит (не подвергается протолизу).

Но карбонат-ион является анионом слабой угольной кислоты H_2CO_3 , поэтому в водной среде начинает извлекать из воды катионы водорода H^+ . В результате от части молекул воды останутся гидроксидные ионы OH^- , а вместо карбонат-ионов CO_3^{2-} в растворе появятся гидрокарбонат-ионы HCO_3^- . Среда в растворе, где наблюдается избыток гидроксид-ионов, — щелочная.

Точно такими же свойствами, как у карбонат-иона, обладают все анионы слабых кислот. Чтобы сделать среду более или менее щелочной, им обычно бывает вполне достаточно «разобрать на части» всего одну молекулу воды.

Что такое степень гидролиза? Степень протекания любого процесса или выполнения любого действия — это отношение выполненного объема «работы» к общему объему. Если в ходе гидролиза превращению подверглось 30 ионов из каждых 100, присутствующих в растворе, то степень гидролиза составит 30%, или 0,3.

Химики определили, что степень гидролиза в растворе сульфида натрия Na_2S с концентрацией 0,1 моль/л составляет 90,2%, он сильнощелочной — почти как раствор щелочи (гидроксида натрия NaOH) той же концентрации. А в растворе карбоната натрия Na_2CO_3 с концентрацией 0,1 моль/л степень гидролиза 4,6%. На первый взгляд не так уж много, но вполне достаточно, чтобы индикатор почувствовал щелочную среду раствора стиральной соды. ■

Соли, которые «подкисляют» раствор. При растворении в воде другой соли — хлорида алюминия AlCl_3 — она тотчас подвергнется электролитической диссоциации и нацело распадется на ионы:

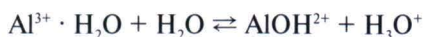


Далее с хлорид-ионом происходит ничего не будет: ведь это анион сильной хлороводородной кислоты HCl .

Сильных кислот не очень много, и их нетрудно запомнить. Это хлороводородная, бромоводородная, иодоводородная, азотная, серная и хлорная кислоты — HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 . Анионы этих кислот называются хлорид-ион, бромид-ион, иодид-ион, нитрат-ион, сульфат-ион и перхлорат-ион и имеют состав: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

Эти анионы — непротолиты и не подвергаются гидролизу.

Другое дело — катион алюминия Al^{3+} , которому малорастворимый гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ приходится «близким родственником». Так что от Al^{3+} (точнее, от $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ — аквакатиона алюминия) можно ожидать всяких интересных «поступков». Например, он будет отрывать от одной из шести самых близко подошедших к нему молекул воды ее основную часть — гидроксид-ион OH^- и присоединять к себе, превращаясь при этом в катион гидроксоалюминия AlOH^{2+} :



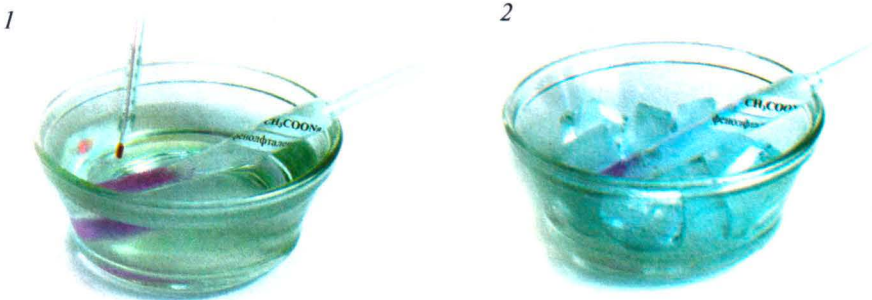
От молекулы воды останется только катион водорода H^+ , который будет участником протолиза в водном растворе. В целом процесс выглядит так: аквакатион алюминия $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (или, в сокращенной записи, $\text{Al}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}$) выполняет функцию кислоты, он отдает растворителю (воде) один про-

Бумажный гигрометр. Гигрометр — это прибор для определения влажности воздуха. Он тоже помогает предсказывать погоду: ведь влажность воздуха увеличивается перед дождем.

Такой прибор изготовить очень просто. Широкую (диаметром 2—3 см) стеклянную трубку закрывают с одной стороны пробкой, к которой с внутренней стороны на проволочке прикрепляют полоску фильтровальной бумаги, смоченной водным раствором хлорида кобальта и высушенной на воздухе. Трубку подвешивают на наружную стену дома пробкой вверх.

Чем выше влажность воздуха, тем ярче розовая окраска бумаги; в сухом воздухе бумага обесцвечивается и даже синее.

Изменение цвета хлорида кобальта связано с потерей части воды, входящей в состав аквакатиона кобальта $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При этом хлорид гексааквакобальта(II) синее, а при поглощении влаги, наоборот, розовеет. ■



Влияние температуры на гидролиз.

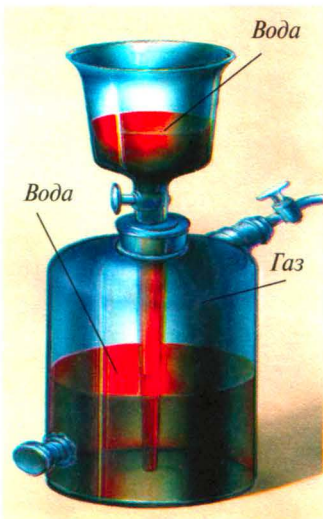
1 — нагревание ампулы с ацетатом натрия сдвигает равновесие гидролиза в сторону продуктов, и среда становится сильнощелочной. Индикатор фенолфталеин приобретает малиновый цвет;

2 — охлаждение ампулы в стакане со льдом сдвигает равновесие в сторону реагентов. Окраска исчезает.

Сосуды для хранения газов. Для хранения газов можно использовать простую круглодонную колбу вместимостью 2—3 л. Ее наполняют водой так, чтобы уровень жидкости совпадал с верхней кромкой колбы, осторожно закрывают пробкой, вытесняя часть воды из горловины колбы и стараясь не оставить под пробкой ни единого пузырька воздуха. Затем переворачивают колбу вверх дном, погружают в чашу с водой и закрепляют в штативе. После этого открывают пробку, вводят в горловину стеклянную трубку и начинают впускать газ, который постепенно вытесняет воду. Наполнив колбу газом, извлекают трубку, оставляя часть воды в горловине, и вставляют пробку. Небольшое количество воды над пробкой будет дополнительно герметизировать собранный газ.

Для хранения и использования больших объемов газа применяют газометры. Их можно проградуировать, наклеив на боковой поверхности полоску бумаги с делениями, указывающими объем. Он будет приближенным, т.к. при градуировке и использовании газа не учитываются атмосферное давление и температура воздуха, а следовательно, и газа.

Изобрел газометр шведский химик Йенс Берцелиус в 1839 г. ■



Газометр Берцелиуса.

тон и превращает ее в катион оксония. Отсюда и кислая среда в растворе соли алюминия.

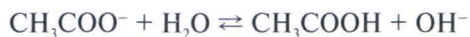
Точно такие же манеры поведения присущи всем аквакатионам, кроме ионов щелочных и щелочноземельных элементов (лития Li, натрия Na, калия K, рубидия Rb, цезия Cs, франция Fr, кальция Ca, стронция Sr, бария Ba и радия Ra).

Химики определили, что степень гидролиза в растворе хлорида алюминия с концентрацией 0,1 моль/л равна 0,98%. Если сравнить AlCl_3 с какими-нибудь более привычными по названию кислотами, окажется, что эта соль (точнее, ее катион) — «кислота», которая слабее, чем уксусная CH_3COOH , но сильнее, чем, скажем, угольная H_2CO_3 . В растворе сульфата цинка ZnSO_4 с той же концентрацией степень гидролиза меньше 0,045%. Но тем не менее с помощью кислотно-основных индикаторов можно обнаружить, что и здесь среда кислая. ■

«Дети» ионов-непротолитов. Среди солей есть совсем нечувствительные к гидролизу. Это те соли, которые состоят из ионов-непротолитов — катионов щелочных и щелочноземельных металлов и анионов сильных кислот (например, хлорид натрия NaCl , нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, сульфат калия K_2SO_4). Катионы и анионы этих солей с водой не взаимодействуют, поэтому в их растворах среда такая же, как в чистой воде, — нейтральная. ■

Гидролиз и температура. Равновесие гидролиза, как и любое другое истинное химическое равновесие, подчиняется принципу Ле Шателье. Меняя условия реакции — температуру, концентрацию растворенного вещества, вводя одноименные катионы или анионы продукта гидролиза, — можно добиться сдвига равновесия.

Хороший пример — равновесие гидролиза в растворе ацетата натрия CH_3COONa . Эта соль сначала целиком диссоциирует в растворе; в результате получаются катион натрия Na^+ (непротолит) и ацетат-анион CH_3COO^- , который затем в воде будет вести себя как слабое основание:



В результате гидролиза среда становится щелочной ($\text{pH} > 7$), а значение степени протолиза при концентрации 0,1 моль/л, которая количественно характеризует равновесие, будет равно $7,6 \cdot 10^{-3}\%$.

Если раствор ацетата натрия нагреть, то среда станет еще более щелочной (значение pH увеличится). Почему? Ответ ясен: гидролиз — процесс эндотермический, т.е. протекает с поглощением теплоты.

Поэтому при повышении температуры равновесная система постарается скомпенсировать изменившиеся условия, поглотит теплоту, и равновесие сместится в сторону продуктов гидролиза. В растворе окажется больше гидроксид-ионов, чем до нагревания, — вот почему среда становится более щелочной.

Если к раствору ацетата натрия заранее добавить индикатор фенолфталеин, то при нагревании его розовая окраска сменится ярко-малиновой. Но после охлаждения раствора до комнатной температуры окраска индикатора станет прежней. ■

Эффект добавки. Можно попробовать добавить к раствору ацетата натрия щелочь — гидроксид натрия NaOH. Это сильное основание и, кроме того, хорошо растворимое в воде и нацело диссоциирующее. Такая добавка, разумеется, вызовет сдвиг равновесия протолиза ацетатионов в сторону исходных веществ.

А если в результате гидролиза раствор становится кислым? Скажем, в водном растворе сульфата меди CuSO_4 после диссоциации соли аквакатион меди $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ведет себя точно так же, как другие катионы-протолиты: отдает растворителю протон одной из молекул воды своего ближайшего окружения.

В результате среда становится кислой. Чтобы сдвинуть равновесие реакции протолиза влево, надо добавить в раствор немного сильной кислоты — например серной, азотной или хлороводородной. Какая именно кислота будет добавлена, не имеет значения, поскольку все они в растворе нацело подвергаются протолизу.

Такая добавка катионов оксония резко увеличивает их концентрацию в растворе и сдвигает равновесие протолиза аквакатиона меди влево.

Как степень гидролиза зависит от концентрации вещества в растворе?

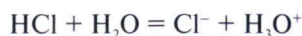
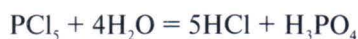
Чем более концентрированный (т.е. «крепкий») раствор готовится, тем менее приходится опасаться последствий гидролиза. И наоборот, чем больше вливают в раствор воды, тем он становится «слабее» и тем большую власть приобретают процессы гидролиза. ■

Вещества, страдающие «водобоязнью». Если гидролизу подвергаются галогениды неметаллов — такие как пентахлорид фосфора PCl_5 , тетрахлорид кремния SiCl_4 , трихлорид бора BCl_3 , то процесс будет необратимым...

И несмотря на все усилия повернуть реакции гидролиза вспять, это окажется невозможным.

Данные вещества действительно необратимо разлагаются под действием воды, превращаясь в смесь двух кислот — галогеноводородной и кислородной кислоты неметалла.

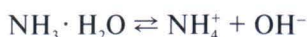
Так, взаимодействие пентахлорида фосфора PCl_5 с водой можно представить следующим образом:



В результате реакций гидролиза получаются сильная хлороводородная кислота HCl (которая нацело подвергается протолизу) и слабая ортофосфорная H_3PO_4 , которая протолизуется обратимо.

К числу соединений, подверженных необратимому гидролизу, принадлежат также некоторые соединения металлов с неметаллами — нитриды, карбиды, фосфиды, силициды, даже некоторые сульфиды.

Вот как подвергается необратимому гидролизу нитрид лития Li_3N :



Каков результат? В полученном растворе среда будет сильнощелочной. ■

Зеркала Архимеда. В 212 г. до н.э. римские войска осадил город Сиракузы на восточном побережье Сицилии. В этом городе родился в 287 г. до н.э. и жил знаменитый математик и физик древности Архимед, сын астронома Фидия. Когда римские корабли атаковали город с моря, значительная их часть, как гласит легенда, была сожжена зеркалами Архимеда, которые представляли собой тщательно отполированные плоские бронзовые (бронза — сплав меди и олова) пластинки. Стекланные зеркала в то время не были известны, они появились только в XVIII в. Бронзовые пластинки-зеркала Архимед собрал в одной раме, причем каждая имела шарнир, позволявший повернуть пластины так, чтобы отражение солнечного света от них сконцентрировалось в одной точке. Свет от 40 и более пластинок легко воспламенял просмоленное дерево на расстоянии, как тогда говорили, полета стрелы — около 100 м. Вот как римский историк Диодор Сицилийский (около 90—21 до н.э.) описывает действие зеркал: «Когда римские корабли находились на расстоянии полета стрелы, Архимед стал действовать шестиугольным зеркалом, составленным из небольших четырехугольных зеркал, которые можно было двигать при помощи шарниров и металлических планок... Солнечные лучи, отражаясь, создавали жар, который обращал суда римлян в пепел».

Сиракузы пали в 212 г. до н.э. после многомесячной осады в результате предательства, а эпидемия чумы погубила пришедшее на помощь городу карфагенское войско. Во время разграбления Сиракуз 75-летний Архимед был убит. ■

УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА

Внебольшой концентрации (менее 0,1%) CO_2 стимулирует сердечную деятельность, возбуждает дыхательные центры мозга. Большое количество диоксида углерода угнетает организм, вызывая головную боль, повышение кровяного давления, учащение сердцебиения. А при вдыхании воздуха, содержащего более 5% CO_2 , наступает смерть от остановки дыхания...

В 1986 г. в Камеруне на берегах озера Ниос погибло более 1700 сельских жителей. Вот как это случилось. Стояла безветренная погода, и вдруг со дна озера произошел выброс колоссального количества CO_2 . Этот газ скопился у озера слоем высотой более двух метров и накрыл «с головой» все прибрежные деревни... ■



Кальцит.

Угольная кислота H_2CO_3 участвует в обратимой реакции прототипа — взаимодействия с водой, в результате чего образуется незначительное количество катионов оксония H_3O^+ и гидрокарбонат-анионов HCO_3^- . Как ни странно, эти два иона оказываются мощной «силой», способной перемещать в земной коре громадные толщи известняка — карбоната кальция CaCO_3 .

Угольная кислота появляется в подземных водах при их контакте с диоксидом углерода CO_2 .

В лаборатории небольшое количество диоксида углерода получают действием хлороводородной кислоты HCl на кусочки мрамора — карбоната кальция CaCO_3 :



или разложением гидрокарбоната натрия NaHCO_3 (питьевой соды) при нагревании:

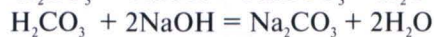
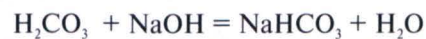


В промышленности CO_2 получают прокаливанием в печах известняка или мела:

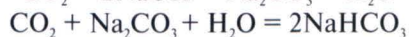


Судьба угольной кислоты. По своим химическим свойствам CO_2 — типичный кислотный оксид. Он хорошо растворяется в воде, образуя при этом слабую угольную кислоту H_2CO_3 , поэтому в водном растворе диоксида углерода слабокислая среда. Раствор угольной кислоты всем хорошо знаком: это газированная вода. Угольная кислота также служит консервантом: кислая среда подавляет жизнедеятельность микроорганизмов. «Содовая вода» — под таким названием известен насыщенный водный раствор диоксида углерода. В начале XIX в. в Англии был выдан первый патент на его получение. Автором изобретения был химик и философ Джозеф Пристли...

Как и полагается любой двухосновной кислоте, H_2CO_3 взаимодействует со щелочами, образуя соли двух типов — средние (карбонаты) и кислые (гидрокарбонаты). Например, в реакциях с гидроксидом натрия получаются гидрокарбонат натрия NaHCO_3 и карбонат натрия Na_2CO_3 :



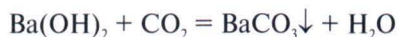
Если на 1 моль угольной кислоты в растворе приходится 1 моль гидроксида натрия, получается NaHCO_3 , а если на 1 моль угольной кислоты — 2 моля гидроксида натрия, то Na_2CO_3 . Что получится, если пропускать углекислый газ в раствор щелочи? Сначала, пока в стакане не будет избыток щелочи, образуется карбонат натрия Na_2CO_3 , а потом, при пропускании избытка углекислого газа, — гидрокарбонат натрия NaHCO_3 :



Гидроксид бария — индикатор на CO_2 .

Пытаясь обнаружить диоксид углерода в воздухе, азоте, кислороде, аргоне и других газах, химики не обходятся без водного раствора гидроксида бария. Раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — бесцветная прозрачная жидкость, которую хранят в плотно закрытой склянке, чтобы избежать ее контакта с воздухом. Ведь он содержит диоксид углерода, на который $\text{Ba}(\text{OH})_2$ очень чутко реагирует.

Если пропускать газ, содержащий CO_2 , через водный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$, то он помутнеет: образуется малорастворимый в воде карбонат бария BaCO_3 :



Когда в газе содержится много CO_2 , то и количество BaCO_3 будет значительным. Если выпавший осадок исчезает и раствор снова становится прозрачным, это означает, что содержание CO_2 в газе велико и карбонат бария BaCO_3 превращается в хорошо растворимый гидрокарбонат бария $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$:



При кипячении в пробирке этого раствора снова выпадет осадок карбоната бария:



Миграция известняка. В земной коре, в разных частях материков, есть бездонные пещеры — своеобразные «черные дыры», происхождение которых овеяно легендами. Тысячу лет назад считалось, что пещеры — это ворота в обиталище дьявола, в преисподнюю, в ад, к которому опасно даже приближаться.

Одно из таких таинственных творений природы — Ново-Афонская пещера в Грузии, в 24 км от Сухуми. В ней есть сложные запутанные переходы с тупиками и несколько подземных «залов» высотой 30—50 м (там можно разместить даже десятиэтажный дом)... Как же образовались эти странные пустоты, украшенные белыми сосульками свисающих с потолка сталактитов и колоннами сталагмитов?

Еще более удивительными выглядят сверкающие в лучах солнца каменные «кружева», вздымающиеся могучими ярусами высотой до 200 м, по которым медленно стекают выходящие из-под земли горячие ручьи. Такое чудо, например, есть вблизи вулкана Хоназ-Даг на территории Турции. Вулкан давно бездействует, а горячие воды тысячелетиями текут по склонам многоэтажных террас, выделяя диоксид углерода и оставляя белые отложения известняка — карбоната кальция. Может быть, этот минерал «выносят» из-под земли воды, образующие пещеры?

Однако у подземных рек не хватило бы сил на такую гигантскую работу, если бы не углекислый газ — диоксид углерода, который в воде постепенно образует очень слабую угольную кислоту... Впрочем, интересно проследить весь процесс.

У карбоната кальция существуют две кристаллические модификации — кальцит и арагонит. В природе наиболее распространен кальцит — это известняк, мел, мрамор, яичная скорлупа, раковины большинства моллюсков. Арагонит встречается реже, т. к. в обычных условиях он малоустойчив. Арагонит входит в состав жемчуга, кораллов, перламутра. Мельчайшие кристаллики арагонита в этих образованиях склеены белково-полисахаридным веществом. Смесь кальцита и арагонита образуется в виде накипи в чайнике и любой другой посуде, где кипятят природную воду. ■

Кислород из углекислого газа. В современных системах поглощения CO_2 , выделяемого людьми при дыхании в «замкнутых объемах» (в подводных лодках и космических аппаратах), применяются кислородные соединения щелочных элементов — пероксиды M_2O_2 , надпероксиды MO_2 и даже озониды MO_3 (М — щелочной элемент). Поглощая диоксид углерода, данные реагенты превращаются в карбонаты, выделяя кислород, столь необходимый для дыхания. Эти реакции протекают без поглощения тепла.

Чем больше атомов кислорода приходится на щелочной металл в таком «поглотительном патроне», тем эффективнее извлекается вредная примесь из воздуха.

Теперь ясно, какой значительный промах допустил Жюль Верн в своем романе «С Земли на Луну», — ведь описанные им космические путешественники использовали для поглощения CO_2 патроны с гидроксидом натрия, который превращался в карбонат натрия, а кислород добывали прокаливанием бертолетовой соли — хлората калия KClO_3 . Вот они, энергетические затраты, нежелательные в космическом полете! ■



Кальцит.

ЭЛЕКТРОНЫ МЕНЯЮТ ХОЗЯИНА

Коварная «главная кислота». Серную кислоту H_2SO_4 часто называют главной кислотой промышленной химии. Действительно, она незаменима и при получении минеральных удобрений, и для производства солей — сульфатов («купоросов» и «квасцов»), которые в огромном количестве используются в самых разных областях — от строительства до медицины.

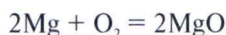
Но серная кислота сильный окислитель, едкое вещество, сильная кислота. Особенно большой осторожности требует обращение с концентрированной серной кислотой. Она настолько агрессивна, что реагирует с любыми восстановителями.

Органические вещества серная кислота обугливает, а с неорганическими взаимодействует, переводя их в соединения, где степени окисления атомов будут максимальными.

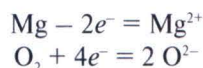
Сама же концентрированная серная кислота при этом восстанавливается до диоксида серы SO_2 и даже до сероводорода H_2S (если ей «на закуску» попадется очень сильный восстановитель). ■

Если металлический магний поджигают на воздухе, то металл окисляется — он соединяется с кислородом, образуя оксид магния MgO .

Этот продукт реакции — вещество ионного типа. Его кристаллическая решетка состоит из катионов магния и анионов кислорода, поэтому реакцию:



можно разбить на две полуреакции — отдачи электронов магнием и приема электронов кислородом:

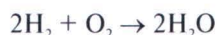


Такого рода реакции, связанные с передачей электронов от одних атомов к другим, называют реакциями окисления — восстановления или окислительно-восстановительными реакциями.

Окислением называется потеря (отдача) электрона, восстановлением называют приобретение (прием) электрона.

К числу окислительно-восстановительных реакций относятся реакции горения, дыхания, гниения, получения металлов из руд и т.д. ■

Изменяется степень окисления! Взаимодействие водорода с кислородом, как это установил еще английский химик и физик Генри Кавендиш, приводит к образованию воды:

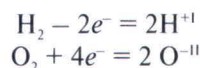


Это уравнение реакции очень похоже на реакцию горения магния, но полученное соединение — вода — не является ионным.

Следовательно, говорить о полном переходе здесь электронов от одних атомов к другим уже нельзя. И тем не менее реакции подобного рода — тоже окислительно-восстановительные: в них меняются степени окисления атомов веществ — участников взаимодействия.

Когда из водорода и кислорода образуется вода, это означает, что водород поменял свою степень окисления от 0 до +I, а кислород — от 0 до –II. При этом химики считают, что от атомов водорода к атомам кислорода перешло несколько электронов.

Как же выглядят процессы отдачи и приема электронов по отдельности? Молекула водорода, встретившись с кислородом, теряет оба электрона; степень окисления атомов водорода становится равной +I, а кислород O_2 , отняв электроны у водорода, приобретает новую степень окисления –II:

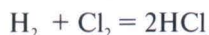


Остается добавить, что и «охотник за электронами» — кислород, и его «жертва» — водород потеряли свою химическую индивидуальность. Из простых веществ — газов с двухатомными молекулами H_2 и O_2 — они превратились в составные части нового химического вещества — воды H_2O . ■

Кто есть кто в окислительно-восстановительных реакциях? В реакции горения H_2 в O_2 водород, отдающий электроны, служит восстановителем, а кислород, принимающий их, является окислителем.

Водород окисляется не только при встрече с кислородом. Примерно так же на него действуют и хлор Cl_2 , известный окислитель из семейства галогенов, и даже, казалось бы, совсем безобидный азот N_2 и бром Br_2 .

Например, в результате реакции:



степень окисления водорода становится равной +I, потому что партнер по молекуле ему достался «жадный» до чужих электронов, с высокой электроотрицательностью. Однако водород может и восстанавливаться — принимать электроны. Это происходит, если в реакции с водородом участвуют щелочные металлы или кальций.

При встрече молекул водорода с такими металлами он сам становится «охотником» и отнимает у металлов их электроны, причем получают гидриды металлов — например, гидрид натрия NaH или гидрид кальция CaH_2 , в которых водород имеет степень окисления –I.

Таким образом, выясняется, что водород в окислительно-восстановительных реакциях может быть и «охотником» за электронами, и «жертвой». ■

Драмы на охоте. Перечисляя вещества — типичные окислители, кроме кислорода и галогенов (фтора, хлора, брома и иода), не надо забывать о концентрированных кислотах-окислителях — серной и азотной (H_2SO_4 и HNO_3), а также о других веществах, которые содержат в своем составе атомы в высших (неустойчивых) степенях окисления.

Это перманганат калия KMnO_4 , где марганец имеет степень окисления +VII, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в котором содержится хром в степени окисления +VI, висмутат натрия NaBiO_3 с висмутом в степени окисления +V, диоксид свинца PbO_2 (свинец в степени окисления +IV) и др.

Типичные окислители — отличные охотники за электронами, у них на счету немало трофеев. Но чтобы «охота» была успешной, нужна и «дичь»...

К числу типичных восстановителей (веществ, всегда готовых поделиться своими электронами) относятся прежде всего активные металлы — щелочные и щелочноземельные, а также магний и цинк. Охотно участвуют в окислительно-восстановительном процессе в роли восстановителя и такие вещества, как сероводород H_2S , сульфиды, галогениды (особенно иодиды).

Когда встречаются типичный окислитель и типичный восстановитель, исход охоты за электронами предсказать нетрудно. Вот, например,



Красно-бурая легколетучая жидкость бром относится к числу сильных окислителей.



Желто-зеленый газ хлор — один из самых сильных окислителей.

Химия от А до Я

Вакансия — дефект кристаллической решетки.

Ван дер Ваальс, Иоханнес-Дидерик (1837–1923) — нидерландский физик, привлек понятие о межмолекулярных взаимодействиях для объяснения свойств реальных газов и жидкостей.

Вёлер, Фридрих (1800–1882) — немецкий химик, первым получил органическое вещество (мочевину) из неорганических реагентов, установил (вместе с Ю. Либихом) формулу бензойной кислоты, разработал методы синтеза многих неорганических и органических веществ.

Вернер, Альфред (1866–1919) — швейцарский химик-неорганик, создатель координационной теории строения комплексных соединений.

Водородная связь — один из типов межмолекулярного взаимодействия, объединяющего молекулы.

Водородный показатель pH — логарифмическая единица измерения кислотности среды; $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, или точнее $\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$.



Взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой. Выделяется бурый газ — диоксид азота.



При реакции меди с разбавленной азотной кислотой выделяется бесцветный газ — монооксид азота.

реакция перманганата калия KMnO_4 с сероводородом H_2S в кислой среде, которую создает добавление разбавленной серной кислоты H_2SO_4 :

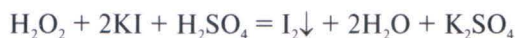


Однако есть множество веществ, которые могут быть и окислителями, и восстановителями — все зависит от условий и обстоятельств, в которых они очутились. Это, например, пероксид водорода H_2O_2 , нитрит калия KNO_2 , диоксид серы SO_2 , сульфит натрия Na_2SO_3 — химические соединения, в которых имеются атомы элементов в неустойчивой промежуточной (не самой высокой, не самой низкой) степени окисления.

При взаимодействии с перманганатом калия (типичным окислителем) пероксиду водорода ничего другого не остается, как отдать свои электроны и превратиться в газообразный кислород:



Зато при встрече с типичным восстановителем — иодидом калия KI — пероксид водорода не упустит своего и заберет все, какие можно, электроны. Сам он превращается в воду, а иодид-ионы выделяются в осадок в виде кристаллического иода:



Таким образом, поведение пероксида водорода определяется тем, с каким химическим партнером он встретился, — в точности по пословице: «Молодец против овец; а против молодца — и сам овца!». ■

Химический хамелеон. Всем известная «марганцовка» — перманганат калия KMnO_4 — один из самых распространенных сильных окислителей. Это вещество широко применяется в аналитической химии (есть даже специальный метод анализа — «перманганатометрия»). И почти в каждой домашней аптечке хранится это простое и эффективное средство помощи, которое подсушивает, прижигает и дезинфицирует.

Перманганат калия KMnO_4 в твердом виде — хорошо растворимые в воде черно-фиолетовые кристаллы. Разбавленные водные растворы этого вещества — розового цвета; они неустойчивы и под действием солнечных лучей легко разлагаются, образуя бурый осадок диоксида марганца MnO_2 и выделяя кислород O_2 :



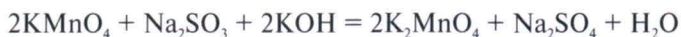
Особенно быстро раствор перманганата калия портится в присутствии восстановителей, которые всегда есть в воздухе, — например органических веществ вроде этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:



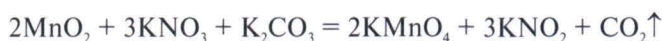
В подкисленном растворе вместо MnO_2 образуются бесцветные катионы Mn^{2+} . Так, в присутствии серной кислоты взаимодействие перманганата калия с таким общепризнанным восстановителем, как сульфит натрия Na_2SO_3 , дает сульфат марганца MnSO_4 и сульфат натрия Na_2SO_4 (а также сульфат калия K_2SO_4 и воду):



Точно такая же реакция, но проведенная в сильнощелочной среде, дает манганатные анионы MnO_4^{2-} зеленого цвета:



Химики XIX в. прозвали перманганат калия «хамелеоном». А первооткрывателем этого удивительного представителя «химического животного мира» был Карл Шееле. Он сплавлял «черную магнезию» — минерал пиролюзит, диоксид марганца MnO_2 , с поташом — карбонатом калия K_2CO_3 и селитрой — нитратом калия KNO_3 . При этом получались перманганат калия KMnO_4 , нитрит калия KNO_2 и диоксид углерода CO_2 :



Перманганат калия KMnO_4 — очень сильный окислитель.

Окислительные свойства перманганата калия связаны с высокой степенью окисления марганца в этом соединении, равной +VII. ■

Что такое «дисмутация»? В латинском и греческом языках, которые подарили миру множество современных научных терминов, приставка «дис» означает разделение или отрицание. Например, «дисгармония» — отсутствие гармонии, «диспропорция» — отсутствие пропорций. Химикам, конечно, ближе термин «диссоциация» — распад молекул на составные части.

Дисмутация (или диспропорционирование) — это окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой атомы одного и того же элемента и повышают, и понижают свою степень окисления.

Если же в ходе окислительно-восстановительной реакции степени окисления атомов одного и того же «сорта» становятся одинаковыми, ее называют реакцией конмутации.

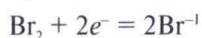
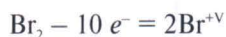
Реакции дисмутации — частые гости в лаборатории, если химики изучают взаимодействие неметаллов со щелочами.

Например, при кипячении желтого порошка серы в растворе щелочи — гидроксида натрия NaOH — получается раствор, содержащий сульфид натрия Na_2S и сульфит натрия Na_2SO_3 :



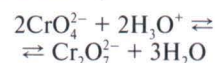
Атомы серы с исходной нулевой степенью окисления превращаются в серу со степенью окисления –II и +IV.

Подобным образом в щелочной среде ведут себя селен, фосфор, иод, бром... Например, бром в щелочной среде превращается в бромид-ион Br^- , где степень окисления брома равна –I, и бромат-ион BrO_3^- , содержащий бром в степени окисления +V:



Хроматы и дихроматы. Хроматы — соли не существующей в свободном состоянии хромовой кислоты H_2CrO_4 , получаемой лишь в виде водных растворов с концентрацией не выше 75%.

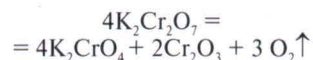
Растворы хроматов в воде имеют желтый цвет. При их подкислении, например добавлением небольшого количества разбавленной серной кислоты H_2SO_4 , анионы CrO_4^{2-} превращаются в оранжевые дихроматные анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, отщепляя воду:



Почти все соли-дихроматы хорошо растворимы в воде, хроматы же, как правило, малорастворимы (за исключением солей щелочных металлов и аммония). Дихроматы — сильные окислители. При взаимодействии с восстановителями в кислой среде они превращаются в катионы Cr^{3+} . При этом раствор становится зеленым.

При слабом нагревании дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ самовоспламеняется с выбрасыванием искр — раскаленных частичек оксида хрома(III) Cr_2O_3 , газообразного азота N_2 и паров воды.

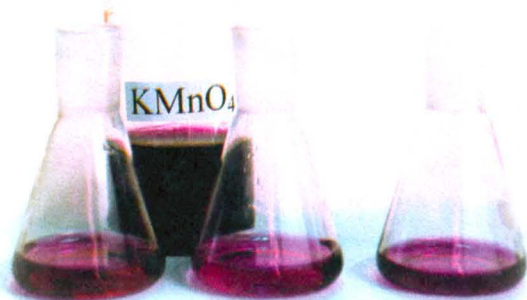
Хромат калия K_2CrO_4 плавится без разложения при 968 °C, а дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ разлагается в соответствии с уравнением реакции:



Азотная кислота реагирует с порошкообразным металлом рением, превращая его в рениевую кислоту HReO_4 .

1

2



Химический хамелеон.

1 — исходный раствор перманганата калия фиолетового цвета;

2 — продукты реакции перманганата калия с сульфитом натрия в кислой, щелочной и нейтральной среде.

Химия от А до Я

Габер, Фриц (1868—1934) — немецкий химик-неорганик, вместе с К. Бошем разработал метод синтеза аммиака.

Гашеная известь — гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Гей-Люссак, Жозеф-Луи (1778—1850) — французский химик и физик, выдающийся теоретик и экспериментатор.

Гибридизация атомных орбиталей — одна из моделей образования химической связи, включающая представление об «усреднении» энергии и геометрических характеристик исходных орбиталей центрального атома частицы.

Гидролиз — обменная реакция вещества с водой, в результате которой меняется кислотность среды.

Глаубер, Иоганн-Рудольф (1604—1670) — немецкий аптекарь-алхимик, основоположник химической технологии неорганических веществ.

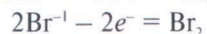
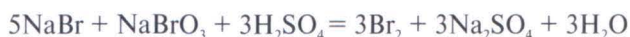
Глауберова соль — декагидрат сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Глицерин — трехатомный спирт состава $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$.

Глюкоза — углевод, моносахарид состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Гофман, Август-Вильгельм (1818—1892) — немецкий химик-органик, изучал ароматические соединения, химически идентифицировал анилин.

Стоит слегка подкислить раствор, где имеются и бромид-, и бромат-ионы, как начинается реакция конмутации. Выделяется бром, который окрашивает реакционную смесь в бурый цвет:



Загадочные помощники. Еще одна реакция дисмутации — это то, что происходит с концентрированным пероксидом водорода при внесении мельчайшего количества некоторых добавок. Твердые диоксид марганца MnO_2 , перманганат калия KMnO_4 служат катализаторами и действуют на H_2O_2 так быстро, что он прямо-таки «вскипает» — разлагается с образованием кислорода и воды.

Катализатор диоксид марганца MnO_2 поможет также получить кислород прокаливанием одного из знаменитых веществ-окислителей — хлората калия KClO_3 . При этом происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой атомы хлора со степенью окисления +V отнимают электроны у атомов кислорода(—II), превращая их в молекулярный кислород:



В отсутствие катализатора реакция термического разложения хлората калия шла бы по-другому. Вместо выделения кислорода наблюдалось бы образование двух солей — хлорида калия и перхлората калия, а сама реакция носила бы название реакции дисмутации:



И уж совсем нелепо представить, как бы могли протекать без особых биологических катализаторов — ферментов — окислительно-восстановительные процессы в живых организмах — основа обмена веществ. Ведь здесь все превращения должны идти при обычной температуре, при нормальном атмосферном давлении; в крови или во внутренних органах человека не бывает высокой кислотности или щелочности. Тем не менее ферменты (такие, как каталаза) оказываются настолько мощными, что, например, ускоряют процесс дисмутации пероксида водорода в десятки тысяч раз эффективнее, чем диоксид марганца. ■

КОМПАС В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ МОРЕ

Множество чрезвычайно своевременных открытий и изобретений, относящихся к концу XIX в., связано с исследованием окислительно-восстановительных процессов, происходящих в растворах электролитов. Разгадка удивительных законов, объясняющих работу гальванического элемента, создание теории «двойного электрического слоя», изучение свинцового аккумулятора — все это результаты работы одного и того же ученого, немецкого физикохимика Вальтера Нернста. Однако начало изучению электрических явлений в растворах положили еще работы Гальвани и Вольты.

Металл в растворе «своей» соли. Опустим медную пластинку в раствор сульфата меди CuSO_4 , а цинковую — в раствор сульфата цинка ZnSO_4 . Оба раствора должны быть разделены пористой перегородкой или «солевым» мостиком — изогнутой стеклянной трубкой, заполненной насыщенным раствором хлорида или нитрата калия. При этом жидкости не перемешиваются, а ионы спокойно «путешествуют», переходя из одного раствора в другой.

При погружении пластинки какого-либо металла в раствор его соли на поверхности пластинки возникает двойной электрический слой: отрицательный заряд на поверхности металла с одной стороны и положительные ионы в растворе — с другой. ■

Почему заряды разделяются? Исследования показали, что полярные молекулы воды способны «вырвать» катионы с поверхности металла, оставляя его отрицательно заряженным. Некоторые положительно заряженные частицы (катионы) могут вернуться, притянувшись из раствора к отрицательной пластинке, причем чем больше концентрация соли в растворе, тем вероятнее возвращение катионов. Двойному электрическому слою отвечает скачок электрического потенциала, величина которого зависит от природы металла и растворителя, концентрации соли и температуры. Но абсолютное значение этого потенциала измерить нельзя. Возможно лишь измерение разности потенциалов, которая возникает при соединении в электрическую цепь двух электродов, погруженных в растворы солей.

Для того чтобы сравнивать потенциалы, нужно чтобы один из электродов всегда был одним и тем же — электродом сравнения. Потенциал, измеренный в определенных, стандартных условиях (при давлении, равном 1 атм, температуре 298,15 К и концентрации ионов 1 моль/л) по отношению к электроду сравнения, потенциал которого известен, называется стандартным. Обозначают его греческой буквой ϕ с индексом $^\circ$ — знаком «стандартности». Единица измерения потенциала — вольт (В).

Принято использовать в качестве электрода сравнения «водородный электрод», принимая его потенциал за нулевой. Тогда потенциал цинкового электрода будет отрицательным, а мед-

Химия от А до Я

Дальтон, Джон (1766—1844) — английский химик и физик, первым определил элемент как вещество, состоящее из атомов одного вида.

Дёберейнер, Иоганн-Вольфганг (1780—1849) — немецкий химик, предложил классификацию химических элементов по «триадам», изобрёл «огниво Дёберейнера» на основе платинового катализатора и первые химические спички.

Дисмутация (диспропорционирование) — окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой атомы одного и того же элемента меняют свою степень окисления.

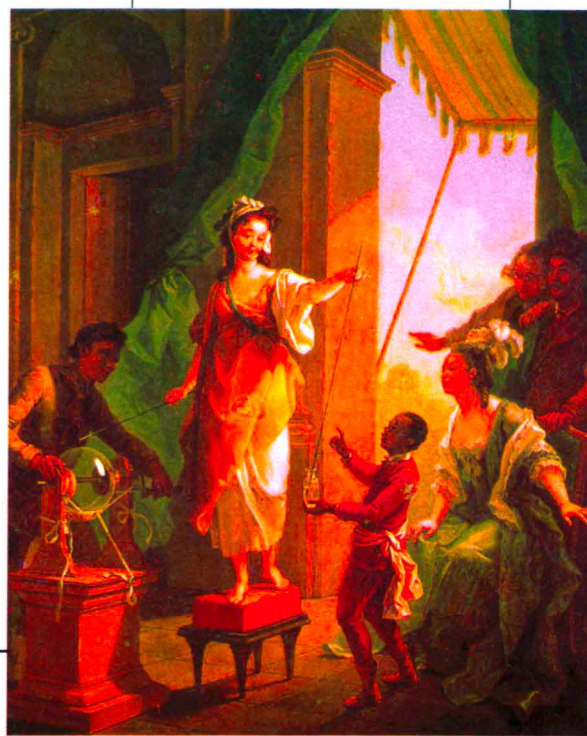
Дэви, Гемфри (1778—1829) — английский химик, основатель электрохимии, путем электролиза получил литий, натрий, калий, барий, кальций, стронций и магний, провел электролиз воды, сконструировал безопасную рудничную лампу, выделил и изучил оксид азота.

Дюамель де Монсо, Анри-Луи (1700—1781) — французский химик, физик, инженер, врач и ботаник. Первым выделил и изучил соду — карбонат натрия.

Дюма, Жан-Батист (1800—1884) — французский химик, определил состав ацетона, заложил представления о классе спиртов, установил формулу индиго.

Электрический опыт.

Шарль Амадей Ванлоо. 1777 г. Современники Луиджи Гальвани и Алессандро Вольты с большим интересом наблюдали демонстрацию «электрических опытов».



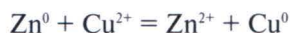
В конце XVIII в. итальянский физиолог Луиджи Гальвани впервые заметил появление кратковременного электрического тока в мышцах лягушки, лапка которой находилась в соприкосновении с двумя различными металлами (медной проволокой и железной сеткой).

Широко известный медно-цинковый гальванический элемент был создан в 1836 г. английским исследователем Джоном-Фредериком Даниелем. Усовершенствовал его русский ученый Борис Семенович Якоби. А в 1840 г. в России появился еще один гальванический элемент — «цепь князя Багратиона постоянного действия». Он представлял собой горшок с пропитанным раствором хлорида аммония землей, в которую на некотором расстоянии друг от друга втыкали медную и цинковую пластины. Изобретение принадлежало лейтенанту Петру Романовичу Багратиону — племяннику знаменитого полководца. На счету Багратиона, кроме того, есть несколько крупных изобретений в области металлургии (в частности, цианидный способ извлечения золота из бедных руд). ■

ного — положительным. Если подключить вольтметр сначала в электрическую цепь из водородного и цинкового электродов, а потом в такую же цепь из водородного и медного электродов, то стрелка этого прибора будет отклоняться от нулевого значения в противоположные стороны.

При соединении электродов во внешней цепи начнет протекать электрический ток. Он возникает за счет того, что цинк, как более активный металл, охотнее отдает свои электроны и при этом окисляется. Электроны переходят к медному электроду и «захватывают» катионы меди из раствора. Подобная медно-цинковая ячейка (или элемент Даниеля — Якоби) — наиболее известный пример гальванического элемента. Такой элемент состоит из медной пластинки, погруженной в пористый керамический сосуд с раствором сульфата меди. Пористый сосуд (диафрагма) помещен, в свою очередь, в стеклянный сосуд, заполненный раствором сульфата цинка.

Электрический ток в элементе Даниеля — Якоби возникает за счет химической реакции:



а электродвижущая сила будет составлять:

$$\Delta\varphi^0 = \varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - \\ - \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

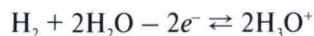
(из стандартного потенциала для окислителя надо вычесть стандартный потенциал восстановителя).

Остается разобраться, что же такое «водородный электрод»: ведь водород — газ, неметалл... ■

Водород и электрод. Водородный электрод, изобретенный немецким физикохимиком Вальтером Нернстом в 80-х гг. XIX в., состоит из платиновой пластинки, покрытой «платиновой чернью» — тончайшим порошком платины Pt, который увеличивает активную поверхность электрода и хорошо поглощает водород.

Такой электрод погружают в водный раствор кислоты (хлороводородной HCl или серной H₂SO₄) с концентрацией катионов оксония H₃O⁺, равной 1 моль/л. Туда же подают под давлением 1 атм и при температуре, равной 298,15 К, газообразный водород H₂, который как бы «омывает» платину.

На водородном электроде протекает обратимая реакция:



Равновесие будет смещаться вправо или влево, в зависимости от потенциала измеряемого электрода.

Если и для измеряемого электрода (например, цинкового) условия стандартные, то значение электродвижущей силы принимают за стандартный потенциал φ^0 для пары $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$:

$$\varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,76 \text{ В}$$

Отрицательная величина потенциала говорит о том, что цинк Zn в растворе своей соли самопроизвольно окисляется (ионы металла переходят в раствор, оставляя на электроде избыток электронов).

Для пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ стандартный потенциал положительный (+0,34 В). Другими словами, преобладает процесс восстановления (катионы меди забирают электроны с электрода).

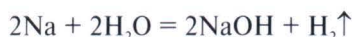
Вот почему медная пластинка в растворе своей соли приобретает положительный заряд. ■

Ряд НАПРЯЖЕНИЙ РАССКАЗЫВАЕТ

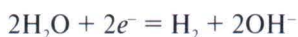
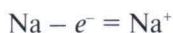
Атомы некоторых металлов очень легко расстаются со своими внешними электронами и превращаются в катионы. Для щелочных и щелочноземельных элементов это происходит уже при встрече с обыкновенной водой. Пример — металлический натрий Na.

Кусочек натрия, брошенный в воду, не тонет: плотность этого металла ($0,97 \text{ г/см}^3$) немного меньше, чем у воды ($1,00 \text{ г/см}^3$). Но дело не только в этом. Натрий сразу же начинает энергично взаимодействовать с водой и даже плавится, превращаясь в блестящую капельку, которая быстро «бегает» по поверхности, шипит и выделяет из воды пузырьки газа — водорода H_2 . Если перед опытом добавить в воду индикатор фенолфталеин, то можно увидеть, что за «бегущей по волнам» капелькой натрия тянется ярко-малиновый след.

Значит, в результате реакции получается не только водород H_2 , но еще и щелочь — гидроксид натрия NaOH :



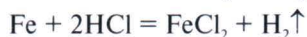
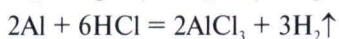
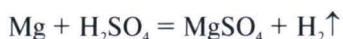
Суть дела в том, что атом натрия охотно расстается со своим электроном и передает его атому водорода в степени окисления +I, входящему в состав воды. Натрий здесь восстановитель, а вода служит окислителем:



Каждая молекула воды, получившая от натрия электрон, «избавляется» от атомов водорода, превращаясь в гидроксидный анион OH^- . Эта реакция идет с выделением большого количества теплоты. ■

Поединки в кислой среде. Реагирующих с водой металлов не так уж много (щелочные, щелочноземельные и некоторые другие). Зато с кислотами реагируют почти все металлы. Эти «поединки» происходят по правилам, которые диктуют химические законы.

Кислоты (серная H_2SO_4 , хлороводородная HCl и др.) в водном растворе выделяют множество катионов водорода H^+ . Точнее, они образуют с водой множество катионов оксония H_3O^+ . А такие металлы, как алюминий Al , железо Fe или магний Mg , легко отдают свои электроны катионам водорода. Катионы водорода превращаются в газообразный водород, а атомы металлов — в катионы:



Химия от А до Я

Известняк, мел — природный карбонат кальция CaCO_3 .

Изомерия — явление существования изомеров, соединений одинакового количественного состава, но разных свойств из-за различий в строении молекул.

Изоморфизм — способность веществ образовывать твердые растворы замещения.

Изотопы — химически неразличимые разновидности атомов с одинаковым зарядом ядра, но с разной атомной массой.

Ингибиторы — замедлители химических реакций.

Индикаторы — вещества, меняющие цвет в зависимости от кислотности среды.

Ионное произведение воды K_B — количественная характеристика равновесия автопротолиза воды, при 25°C $K_B = 1 \cdot 10^{-14}$.



Соляная кислота взаимодействует с алюминием.

Содовая «гадюка». Это очень простой и изящный опыт получения «черной змеи». В столовую тарелку насыпают 3—4 ложки сухого просеянного речного песка и делают из него горку с углублением в вершине. Затем готовят реакцию смесь, состоящую из 1 чайной ложки сахарной пудры и 1/4 чайной ложки гидрокарбоната натрия NaHCO_3 (питьевой соды). Песок пропитывают 96—98-процентным этанолом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, засыпают в углубление горки приготовленную реакцию смесь, а после этого поджигают спирт. Через 3—4 минуты на поверхности смеси появляются черные шарики, а у основания горки — черная жидкость. Когда почти весь спирт сгорит, смесь почернеет, и из песка выползет извивающаяся толстая черная «гадюка». Диоксид углерода CO_2 , выделяющийся при разложении гидрокарбоната натрия в соответствии с реакцией:



высвобождает горящую массу, заставляя ее ползти, подобно змее. Чем дольше горит спирт, тем длиннее получается «змея», состоящая из карбоната натрия, смешанного с мелкими частичками угля, который образуется при горении сахара. ■

При этом все участники химических «поединков» выводят друг друга из строя: металлы окисляются до катионов, а кислоты, выделив восстановленный водород, превращаются в кислотные остатки — анионы. В результате получаются соли. Химическая схватка, описанная данными реакциями, заканчивается.

Разбавленные хлороводородную и серную кислоты принято называть «кислотами-неокислителями». Правда, это не совсем верно, потому что они все же участвуют в окислительно-восстановительных процессах. Но к этому «неправильному» названию химики привыкли.

Не вступают в поединки с разбавленными кислотами-неокислителями только медь, серебро, золото, ртуть и другие металлы. Хотя некоторые из них все же подвержены химическим реакциям с кислотами-окислителями — например с азотной кислотой. ■



Николай Николаевич Бекетов.

Субординация... металЛОВ. Разные металлы по-разному «напрягаются», участвуя в окислительно-восстановительных реакциях с кислотами или солями. Учеными установлена строгая последовательность металлов, в зависимости от их химической активности. Положение разных металлов в этом ряду определяется их местом в ряду напряжений.

Водород служит эталоном для сравнения способности металлов взаимодействовать с кислотами-неокислителями. Это могут делать металлы, расположенные левее водорода в ряду напряжений: от калия К до свинца Pb (химики объединяют их под названием «неблагородные»).

Металлы, расположенные справа от водорода, с кислотами-неокислителями не реагируют по причине своего «благородного происхождения».

Впервые строгие научные представления об электрохимическом ряду напряжений металлов сформулировал российский физикохимик Николай Николаевич Бекетов в работе «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими», опубликованной в 1865 г. Он и на практике доказал, что можно восстанавливать («вытеснять») менее активные металлы из растворов солей более активными: например барий — алюминием. Более того, оказалось, что такие металлы, как серебро и ртуть, можно восстанавливать из солей водородом! ■

Металл и катион. Кто кого? Ряд напряжений дает возможность, не проводя опытов, заранее определить, как металлы будут «вытеснять» друг друга из растворов солей.

Например, железо Fe расположено в ряду напряжений левее меди Cu. Значит, отдавая электроны, оно будет восстанавливать медь из растворов солей, а само при этом окислится и превратится в катион соли:



Действительно, если в голубой раствор сульфата меди CuSO_4 опустить железный гвоздь, предварительно очищенный наждачной бумагой, то вскоре он покроется красноватым слоем металлической меди.

Раствор (теперь уже сульфата железа FeSO_4) приобретет бледно-зеленую окраску. Металл может вытеснять из растворов солей все другие металлы, стоящие в ряду напряжений правее него.

Например, металлическая медь Cu вытеснит (восстановит) из соли — нитрата серебра AgNO_3 — своего металлического «брата» — серебро Ag :



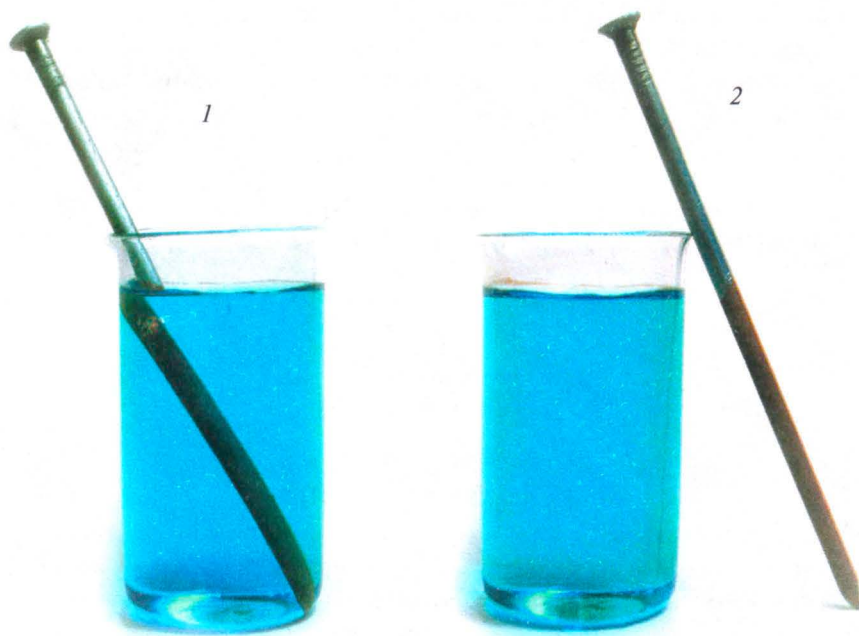
На медных стружках, погруженных в раствор AgNO_3 , постепенно вырастут ветвистые кристаллы серебра, похожие на деревья или кустарник, а раствор приобретет нежно-голубой цвет.

Значения потенциалов φ° для окислительно-восстановительных пар могут быть положительными или отрицательными. Если стандартный потенциал пары H^+ / H_2 (водородного электрода) считать равным нулю, то все металлы с отрицательными значениями φ° окажутся в электрохимическом ряду напряжений слева от водорода, а все металлы с положительными значениями φ° — справа.

В электрохимическом ряду напряжений металлы располагаются в строгом соответствии с увеличением стандартных потенциалов, слева направо. Чем левее расположен металл, тем меньше его стандартный потенциал, тем в большей степени выражены его восстановительные свойства.

Поэтому такой металл способен «вытеснять» (восстанавливать) своего правого соседа из растворов или расплавов солей — т.е. превращать катионы солей в атомы металла. Так, цинк «вытесняет» (восстанавливает) медь из ее раствора.

Если значение стандартного потенциала у металла меньше нуля, то он «вытесняет» (восстанавливает) и водород из растворов кислот-неокислителей. Медь, ртуть, серебро, золото, стоящие правее водорода, не взаимодействуют с кислотами-неокислителями. ■



Приключения «Медного всадника». Французскому скульптору Этьену Морису Фальконе, с 1766 г. работавшему в России, предстояло очень ответственное дело — создание памятника Петру I. Сложность задачи, связанная с огромными размерами монумента, не шла ни в какое сравнение с трудностями инженерными. Ведь статуя была очень сложной конфигурации и имела всего три точки опоры. Значит, ей необходимо было придать устойчивость за счет того, что нависающая передняя часть покрывалась бронзой более тонко, чем задняя.

К отливке фигуры приступили 24 августа 1774 г. Из-за трещины в литейной форме в мастерской возник пожар: струя расплавленного металла подожгла мусор на полу. Возглавлявший работы мастер спас дело. История сохранила его имя — Емельян Михайлович Хайлов. Однако верхняя часть фигуры оказалась испорченной. Недостающие детали статуи были готовы только через три года.

Наконец в 1778 г. работа была завершена, и статую водрузили на железные стержни — «пирроны», закрепленные в гранитном постаменте на глубину около метра... ■

Взаимодействие соли меди с железом.

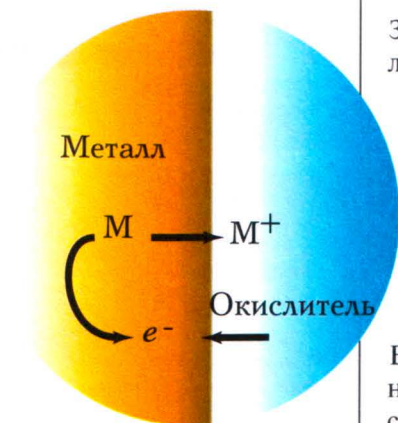
1 — железо, погруженное в раствор сульфата меди, восстанавливает катионы Cu^{2+} до металла;

2 — на железном гвозде появился слой меди.

БЛУЖДАЮЩИЕ РЕАКЦИИ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Почему болеют статуи?

Почти две тысячи лет тому назад Капитолийский холм в Риме украшала статуя императора Марка Аврелия — единственный из конных памятников, сохранившийся со времен античности. Время и загрязнения окружающей среды привели к тому, что в конце 70-х гг. XX в. статую пришлось срочно «лечить»: бронза в некоторых местах напоминала решето, а от позолоты остались лишь жалкие островки. Трещины в позолоте заполнялись водой, которая вместе с растворенными в ней веществами играла роль электролита в электрохимическом процессе с участием золота и бронзы. Из-за этого памятник превратился в гигантский гальванический элемент, а металл прокорродировал и разрушился. ■



Процесс, идущий на границе металл — раствор.

Каждый наверняка видел ржавые гвозди. Химики говорят, что такой металл «прокорродировал» или что произошла коррозия (от лат. corrosio — «разъедание»).

«Разъедает» металл все, что так или иначе может с ним взаимодействовать: кислород O_2 , вода H_2O , оксиды серы SO_2 , SO_3 , оксид азота NO_2 , растворы различных солей, например морская вода.

Особый случай представляет газовая коррозия, когда химически активный газ непосредственно контактирует с металлом. При этом на его поверхности образуется тонкая пленка из продуктов взаимодействия веществ.

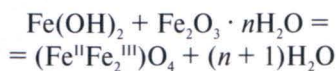
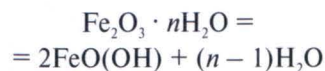
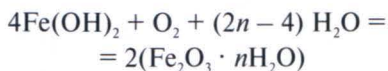
Особенно интенсивно газовая коррозия идет при высоких температурах, продолжаясь до тех пор, пока поверхностный слой («окалина») не станет достаточно толстым и плохо проницаемым для молекул химически активного газа. Этот защитный слой становится еще менее проницаемым, если металл легирован — т.е. содержит добавки, улучшающие его свойства. Вот почему в сталь добавляют хром, никель, алюминий и некоторые другие вещества.

Оказывается, и газообразный водород может явиться причиной коррозии: при высоких температурах и давлениях он активно взаимодействует с углеродом стали и вызывает понижение ее прочности — возникает «водородная хрупкость». ■

«Ржа железо точит». Самый известный пример коррозии — ржавление. С химической точки зрения это окислительно-восстановительный процесс с участием железа как восстановителя. Роль окислителя выполняет кислород воздуха. Часто в этом процессе участвует вода. Сначала железо в присутствии влаги окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа(II) $Fe(OH)_2$:



Затем $Fe(OH)_2$ превращается в оксид железа(III) Fe_2O_3 , метагидроксид железа(III) $FeO(OH)$ и тетраоксид дижелеза(III) — железа(II) $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$:



Все процессы протекают медленно, поэтому состав ржавчины со временем меняется. Рыхлые рыжие чешуйки на поверхности железных изделий содержат в основном метагидроксид железа(III) $FeO(OH)$. Чем больше его образуется, тем быстрее протекает окислительно-восстановительный процесс.

Принято говорить, что реакция автокаталитическая. Это значит, что один из продуктов, а именно $\text{FeO}(\text{OH})$, является катализатором ржавления. Кроме того, он постоянно отслаивается, открывая поверхность железа для воздействия неблагоприятных факторов: влаги, агрессивных газов, кислот и т.д. Образовавшиеся соединения плохо «пристают» к поверхности металла. ■

Эффект чистоты и опасные контакты. Интересно, что очень чистое железо не ржавеет. Присутствие примесей, часто менее активных, чем железо (расположенных в электрохимическом ряду правее), «провоцирует» процесс коррозии, с которым люди сталкиваются буквально на каждом шагу.

Два различных металла, контактирующих друг с другом, образуют так называемую «гальваническую пару». Такие контакты могут быть весьма неприятны. Например, чтобы избежать коррозии, зубные (и всякие другие) протезы делают из одного материала, иначе более активный металл постепенно исчезнет, и вместо него останется небольшая «кучка» его оксида или гидроксида.

Подобная «несовместимость» металлов отражается в «теории микроэлементов», которую в 1830 г. разработал швейцарский физикохимик Артур де ля Рив.

Ученый обнаружил резкое увеличение количества выделяющегося водорода при взаимодействии разбавленной серной кислоты H_2SO_4 с цинком, загрязненным железом, медью, сурьмой. И ответственность за такую активность была приписана наличию большого количества микрогальванических пар, в которых цинк является анодом и окисляется, а примеси являются микрокатодами и восстанавливаются.

Такая контактная коррозия наиболее опасна в морской воде. Сохранились сведения о том, что в 20-е гг. XX в. по заказу одного американского миллионера была построена роскошная яхта «Зов моря». Ее днище было обшито монель-металлом (медно-никелевым сплавом), а рама руля, киль и другие детали изготовлены из стали.

Яхта, спущенная на воду, превратилась в гигантский гальванический элемент, который состоял из катода (монель-металла), стального анода и электролита — морской воды. Можно представить, какими оказались последствия! Еще до выхода в открытое море яхта полностью вышла из строя, а «Зов моря» запомнился только как романтическое название...

Известно, что соль, которой посыпают зимой дороги, спасаясь от гололеда, — злейший враг автомобилистов. Ее раствор в воде — знакомая каждому слякоть городских улиц. Фактически это тот же электролит, сыгравший роковую роль в судьбе яхты. ■

Металл, принесенный в жертву. Сохранить стальные трубопроводы неизменными в течение длительного времени, да еще в неблагоприятных условиях, — задача непростая. Чтобы уберечь трубы электрохимическим способом, приносят в «жертву» магниевые блоки, располо-



Колосс Родосский.

Со старинной гравюры.

Грандиозный маяк в виде бронзовой статуи был смонтирован на железном каркасе. Средиземноморский воздух оказался губительным для исполина — за 66 лет он проржавел и в конце концов разрушился.

Гибель Колосса. В III в. до н.э. на острове Родос был построен маяк в виде огромной статуи Гелиоса (у греков — бог Солнца). Грандиозный замысел и совершенство исполнения Колосса Родосского — одного из семи чудес света — поражали всех, кто его видел. Однако исполин простоял всего лишь 66 лет и рухнул во время землетрясения. Ученые считают, что истинной причиной недолговечности рукотворного чуда была коррозия. Оказалось, что бронзовую оболочку гигантского памятника монтировали на железном каркасе. Легко представить, что произошло с Колоссом под действием влажного, насыщенного солями средиземноморского воздуха. ■

Днище яхты «Зов моря» было обшито медно-никелевым сплавом, а рама руля и киль сделаны из стали. В результате контактной коррозии яхта пришла в негодность еще до выхода в открытое море.

женные во влажном грунте на некотором расстоянии друг от друга. Более активный магний окисляется, а те ионы железа, которые все же образуются, восстанавливаются до металла. Так же (с помощью блоков из активного металла — магния, цинка) «спасают» и стальные корпуса кораблей, по долгу находящиеся в агрессивной среде — морской воде. ■

Нет худа без добра. Оказывается, иногда ржавчина бывает полезной. Известен такой почти анекдотический случай. Американский архитектор Джон Диннел, создатель одного из небоскребов, еще в 1956 г. призвал вернуться в строительстве к более грубому стилю. Он считал, что «окисление» фасадов и образование ржавчины — реальный способ избавиться от унылого однообразия похожих на консервные банки домов. Парадокс, но автору «ржавого» здания Институтом американской архитектуры была присуждена золотая медаль. Правда, до сих пор неизвестно, реализовано ли предложение Диннела на практике.

Ржавчину можно применять и в более серьезных делах. Было доказано, что оксидная пленка, образующаяся на верхней грани резца токарного станка,

при высокой скорости металлообработки препятствует привариванию стружки к инструменту. В результате усилие резания уменьшается, а качество обработки поверхности улучшается. Разработаны также препараты, в состав которых входят растительные и синтетические дубильные вещества.

Они взаимодействуют с оксидами железа, входящими в состав ржавчины, и служат хорошей основой для лакокрасочных покрытий.

Низколегированные стали, содержащие десятые и сотые доли процента никеля Ni, хрома Cr и меди Cu, быстро ржавеют, но потом становятся... нержавеющей. Под слоем рыхлой ржавчины образуется плотная пленка оксидов, прочно сцепляющаяся с металлом и практически полностью защищающая его от дальнейшей коррозии. Защитный слой «растет» в течение нескольких лет, а затем коррозия приостанавливается. Таким образом, стальной лист с уже образовавшейся защитной пленкой проржавел бы за 100 лет только на 0,0003 миллиметра. ■



МЕТАЛЛЫ И НЕМЕТАЛЛЫ

Золото: мифы и действительность

Золото — очень редкий металл, но, как ни странно, именно с ним человек повстречался в первую очередь. Есть все основания считать, что люди были знакомы с золотом за 5000 лет до н.э. Первым золотодобывающим государством в IV тыс. до н.э. стал Египет. Золотые рудники находились в гористой местности между Красным морем и Нилом — в Нубии. Многие археологи считают, что ее название происходит от древнеегипетского слова «нуб» — «золото». Фараоны Египта действительно владели большими запасами этого драгоценного металла. Количество золота, добытого в самом Египте и в Нубии с 4200 г. до н.э. по 50 г. н. э., составило около 3200 т.

На территории Египта был обнаружен каменный нож, рукоятка которого отделана золотом. Считают, что его изготовили за 4 тыс. лет до н.э. В городе Уре (Месопотамия) археологи нашли в погребениях, относящихся к 3500 г. до н.э., скелеты с золотыми браслетами на руках.

Завораживающий блеск и химическая стойкость.

Золото Au обладает приятным золотистым цветом, а его куски сплавляются без окисления — остаются блестящими, не покрываясь окислами. Это очень тяжелый металл и, кроме того, очень мягкий. Он легко куется и растягивается в тончайшую пыль. Чтобы изделия из этого драгоценного металла служили долго, к нему для твердости добавляют серебро или медь.

С помощьюковки можно получить золотую пластинку толщиной около 0,001 мм; она будет прозрачной и зеленоватой. Из 1 г золота можно вытянуть проволоку длиной более 300 м. Золото — хороший проводник тепла и электричества, хотя по этим свойствам уступает серебру и меди. При 1064 °C золото плавится и частично испаряется.

Золото — металл малоактивный в химическом отношении. Даже при нагревании оно не реагирует ни с одной кислотой. Только смесь концентрированных азотной и хлороводородной кислот (HNO_3 и HCl) действует на этот благородный металл.

Золото может перевести в раствор также концентрированная хлороводородная кислота, насыщен-

Разноцветное золото. Самородное золото никогда не бывает чистым, т. к. всегда содержит примеси серебра, меди и других металлов, изменяющих его цвет от соломенно-желтого до зеленого, ярко-розового, красного и даже белого. В чистом виде золото имеет красивый соломенно-желтый цвет с сильным металлическим блеском. Можно сказать, что золото — «самый желтый» из всех металлов. Сходство по цвету золота и серы вводило в заблуждение алхимиков, которые считали эти вещества родственными.

Золото, содержащее от 8 до 20% палладия, — белого цвета. Его называют «белым золотом» или «паллаdistым золотом». Золото, содержащее 25% серебра, окрашено в зеленый цвет. Примесь меди (25%) придает золоту красноту, и его называют «червонным». Когда примесь меди в золоте составляет около 16%, оно имеет розоватый цвет. Сплав 78% золота и 22% алюминия будет рубиново-красным. ■

Карл Фаберже. «Память Азова», 1891 г. Золото, платина, серебро, бриллианты, рубин, аквамарин, гелиотроп.



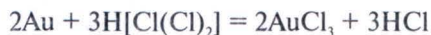
В XI в. в южной части Афганистана, в провинции Зарубан, был найден самородок диаметром больше полуметра. Масса этого самородка, вероятно, составляла около 2500 кг. Это был, видимо, самый большой самородок золота, когда-либо найденный людьми. ■

В России самый крупный самородок золота (массой 36 кг) был найден в 1842 г. на Южном Урале. Его назвали «Большой треугольник». ■



Самородное золото.

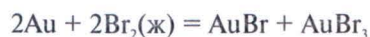
ная хлором Cl_2 . Такая жидкость содержит очень сильный окислитель — дихлорохлорат(I) водорода $\text{H}[\text{Cl}(\text{Cl})_2]$, который превращает металл в трихлорид золота AuCl_3 :



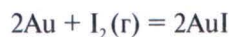
При избытке HCl образуется тетрахлороаурат(III) водорода $\text{H}[\text{AuCl}_4]$:



Самым активным по отношению к золоту окислителем-галогеном является бром Br_2 , с парами которого оно реагирует уже при комнатной температуре. Жидкий бром превращает золото в монобромид AuBr и трибромид AuBr_3 :



Иод I_2 также не щадит золота. Его пары при 60—110 °C превращают золото в моноиодид AuI :



С растворами и расплавами гидроксидов щелочных элементов золото не взаимодействует, но не может устоять в водных растворах солей-цианидов, превращающих его в растворимые комплексы. Например, цианид калия KCN переводит золото в дицианоаурат(I) калия $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$:



Эту реакцию используют для извлечения металла из золотосодержащих песков. ■

Морское золото. Золото встречается не только в горных породах и золотосодержащих песках. Его очень много в морской воде — около 27 млн т, хотя концентрация желтого металла здесь ничтожно мала — от 0,001 до 0,4 мг/м³. Очень любопытно, что она не везде одинакова. Так, в Карибском море около берегов Кубы она достигает 15—18 мг/м³. Не потому ли, что именно здесь потоплены пиратами многочисленные корабли с золотом, которые плыли из Мексики и Перу в Испанию и Португалию?

У берегов Австралии содержание золота в морской воде еще выше и достигает 65 мг/м³. А донный ил Красного моря — настоящая кладовая золота (1—5 г/м³).

Золото попадает в моря и океаны вместе с выносами рек, с грунтовыми водами и водами минеральных источников, размывающими золотосодержащие горные породы. Так, река Амур ежегодно выносит в Татарский пролив более 8000 кг золота. Это больше, чем годовая промышленная добыча в некоторых золотодобывающих странах.

Кислород и хлорид-ионы Cl^- , содержащиеся в морской воде, способствуют окислению металлического золота и переводу его в растворимое состояние, часто в виде тетрахлороаурата натрия $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, который поглощается иловыми частицами и скапливается на дне океанов. Однако добыча золота из морской воды и ила пока экономически неэффективна. ■

МНИМАЯ ИНЕРТНОСТЬ АЗОТА

По распространенности в земной коре азот N находится на шестнадцатом месте, зато в организме человека азота 2,65% по массе, и он уже занимает четвертое место. Но в составе атмосферы этот элемент — подлинный лидер: воздух на 3/4 состоит из газообразного азота.

Азотсодержащие минералы земной коры — это различные «селитры»: индийская, или калийная, — нитрат калия KNO_3 , чилийская, или натронная (натриевая), — нитрат натрия NaNO_3 , норвежская, или островская (кальциевая), — нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

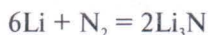
Азот — очень важная часть живой материи: он входит в состав белков и аминокислот, основных «строительных материалов» земной формы жизни. Однако непосредственно из воздуха азот могут усваивать только азотобактерии, обитающие в клубеньках корешков бобовых растений (гороха, фасоли, люпина, клевера). Все другие растения, а также животные потребляют только «связанный» азот — в виде солей аммония, нитратов, растительных белков.

Соединения азота — главные участники обмена веществ в живой природе. Азот потребляется по-разному, а выводится из организма человека и животных в виде карбамида — мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; при разложении растительных остатков образуется аммиак NH_3 . ■

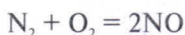
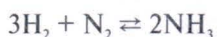
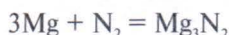
Два «не» и три «без». Свободный (молекулярный) азот N_2 — газ без цвета, вкуса и запаха, он не поддерживает горение и непригоден для дыхания. Столько «не» и «без» при описании свойств азота накапливается из-за того, что он имеет совершенно особенные по строению молекулы.

У каждого атома азота есть три неспаренных валентных электрона. При перекрывании атомных орбиталей в пространстве они дают три ковалентные связи. Таким образом, атомы в молекуле азота соединяются друг с другом тройной химической связью, которая очень прочна. Вот почему молекулярный азот химически неактивен, или, как говорят ученые, инертен.

При комнатной температуре «ленивый» азот реагирует только с щелочным металлом литием Li с образованием нитрида лития Li_3N :



Для того чтобы добиться взаимодействия азота с другими металлами (даже такими активными, как магний) либо с водородом и кислородом, требуются высокая температура (500—600 °C) или электрический разряд:

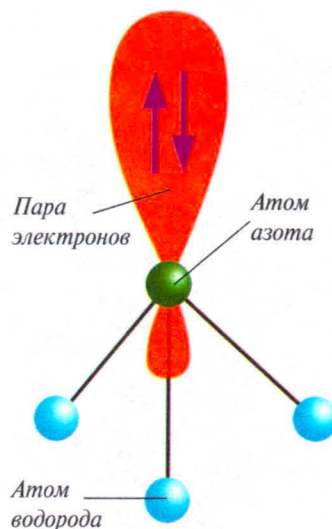


В этих реакциях получают нитрид магния Mg_3N_2 , аммиак NH_3 и монооксид азота NO. Но людям нужен именно «связанный» азот: из него получают множество необходимых продуктов, от удобрений для повышения урожайности полей и азотной кислоты, применяемой в синтезе лекарств, красителей, до нитроцеллюлозы и нитроглицерина, составных частей взрывчатки. Как же преодолеть инертность молекулы азота? ■

Азот открыл шотландец Даниел Резерфорд в 1772 г. Учась в Эдинбургском университете, молодой Резерфорд увлекся химическими опытами с воздухом. Удалив кислород (для этого под стеклянный колпак была поставлена горящая свеча) и образовавшийся при горении диоксид углерода CO_2 (раствором гидроксида натрия NaOH в чашке, помещенной под колпак), он обнаружил, что в оставшемся «душливом воздухе» (а это и был азот) огонь свечи гаснет.

Современное название элементу дал французский химик Антуан-Лоран Лавуазье. «А-зоос» в переводе с греч. — «безжизненный». ■

Молекула аммиака NH_3 .



Джозеф Пристли. Джозеф Пристли — богослов, философ и химик — занимал очень независимую позицию по отношению к англиканской церкви, главной в Британии, поэтому жизнь его была чрезвычайно беспокойной. Кроме всего прочего, этот «честнейший еретик» симпатизировал Французской революции.

Пристли был одним из образованнейших людей своего времени (он знал не только французский, итальянский и арабский, но даже халдейский язык) и выдающимся химиком. Кроме кислорода, он открыл еще монооксид азота NO, монооксид углерода CO и диоксид серы SO₂, исследовал свойства аммиака.

В годовщину штурма Бастилии в Бирмингеме, где жил Пристли, начались гонения на всех, кто подозревался в сочувствии к республиканской Франции. Дом, лаборатория, книги и рукописи Пристли были сожжены, а ему самому пришлось бежать в Лондон, а потом — в Америку. Там он и провел последние десять лет своей жизни. ■

Молибденит — минерал состава MoS₂. Соединения молибдена служат катализаторами в процессах получения «связанного азота».

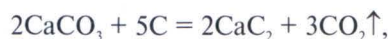


Аммиачная вода из угля и цианамид кальция из воздуха. К началу прошлого века, помимо природной и полученной из растительных и животных остатков селитры, люди использовали в качестве источника «связанного» азота раствор аммиака NH₃ в воде — аммиачную воду. Ее получали как побочный продукт при переработке каменного угля на «светильный газ».

На первый взгляд кажется, что в угле не должно быть никаких соединений азота. Но там все-таки присутствуют заметные количества сложных органических соединений, из которых при сильном нагревании получается аммиак. На газовых заводах из 1 т хорошего каменного угля можно получить, помимо 700 кг кокса, 50 кг каменноугольной смолы и 40 кг аммиачной воды, а также 300 м³ «светильного газа» — смеси водорода H₂ с метаном CH₄ и монооксидом углерода CO.

В самом начале XX в., в 1905 г., появился и химический метод получения аммиака непосредственно из воздуха. При этом способе, названном «цианамидный», преодолевалась мнимая инертность атмосферного азота.

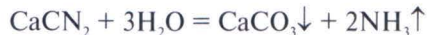
Карбид кальция CaC₂, получаемый прокаливанием извести (карбоната кальция CaCO₃) с углем:



при высокой температуре реагирует с азотом из атмосферы с образованием цианамид кальция CaCN₂:



А цианамид кальция CaCN₂, в свою очередь, разлагается кипящей водой с выделением аммиака NH₃:



Синтез аммиака. Однако чуть раньше, в 1901 г., владельцем первого патента на способ получения аммиака NH₃ из азота N₂ и водорода H₂ в присутствии катализатора стал французский химик, знаменитый автор принципа смещения химического равновесия Анри-Луи Ле-Шателье.

До широкого использования этого процесса было еще далеко. Первый промышленный аппарат синтеза аммиака создали немецкие ученые химик Фриц Габер (1868—1934) и инженер Карл Бош (1874—1940) только в 1913 г. Для Габера это стало осуществлением на практике заветной мечты: он начал эксперименты по получению аммиака из водорода и азота еще в 1904 г. Однако все его попытки добиться взаимодействия азота с водородом под действием электрической искры, дугового разряда либо нагревания смеси при атмосферном давлении до 1000 °С были безуспешными. И только применение сразу трех факторов, влияющих на равновесие в химической реакции, — температуры (500 °С), давления (200 атм) и катализатора, да еще использование целого «букета» технологических приемов, позволили наконец решить проблему.

Впоследствии и Габер, и Бош (правда, с интервалом в 13 лет) были удостоены за данную работу Нобелевской премии.

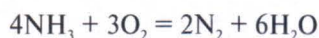
О том, насколько трудоемким был подбор наилучших условий синтеза аммиака, говорят такие красноречивые факты. С 1903 г. до 1919 г. в качестве катализаторов этого процесса в мире испытывалось более четырех тысяч различных веществ. Хороший катализатор получился бы из металла осмия, но он дороже золота и платины. Сейчас в аппаратах синтеза аммиака работает дешевый, но достаточно эффективный катализатор на ос-

нове железа Fe с добавками оксидов калия и алюминия (K_2O и Al_2O_3). Практически весь аммиак в мировой промышленности в настоящее время получают методом Габера и Боша. ■

Что такое аммиак? Аммиак NH_3 — самое важное из водородных соединений азота и потому заслуживает более подробного разговора. Впервые изучил свойства этого вещества английский химик Джозеф Пристли (1733—1804).

Аммиак — бесцветный газ с характерным острым запахом, от которого перехватывает дыхание. Аммиак легче воздуха, и его сравнительно просто можно перевести в жидкое состояние (при комнатной температуре для этого требуется избыточное давление всего лишь 8,5 атм). Жидкий аммиак — распространенный хладагент и широко используется в промышленных и бытовых холодильниках.

Если газообразный аммиак NH_3 поджечь в кислороде, то он сгорит, превратившись в азот N_2 и воду H_2O :



Окисление аммиака в присутствии катализатора (например, платины Pt) идет иначе — с образованием монооксида азота NO и воды.

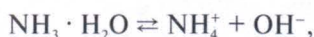
Реакцию каталитического окисления аммиака применяют в синтезе азотной кислоты HNO_3 , а она и есть тот самый продукт химической промышленности, который используется для производства взрывчатых веществ.

Молекула аммиака NH_3 имеет пирамидальное строение. Атом азота N — вершина пирамиды с тремя атомами водорода H в основании. У атома азота остается одна пара электронов, не участвующая в химической связи с водородом (химики называют такие пары «неподеленными»). В подходящих условиях она может служить, к примеру, для присоединения катиона водорода H^+ в реакциях аммиака NH_3 с кислотами либо для образования комплексных соединений — аммиакатов. Например, взаимодействие аммиака с хлороводородом HCl приводит к образованию хлорида аммония NH_4Cl :



а в результате взаимодействия с сульфатом меди $CuSO_4$ образуется комплексная соль — сульфат тетраамминмеди $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. ■

Цветной фонтан и химическая елка. Аммиак очень хорошо растворим в воде (1170 л NH_3 на 1 л воды при температуре 0 °C). При этом он частично превращается в слабое основание — гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$, который в водном растворе подвергается обратимому протолиту с образованием некоторого количества гидроксид-ионов:



в результате чего меняется окраска индикаторов, т.к. среда раствора щелочная. На этих свойствах аммиака основан эффектный демонстрационный опыт — «цветной фонтан». Для его «включения» достаточно впрыснуть в колбу с аммиаком несколько капель воды. Они растворяют собранный аммиак, создается разрежение, и под действием атмосферного давления вода с растворенным в ней индикатором (обычно это фенолфталеин) с силой устремляется в колбу. Там она мгновенно окрашивается в малиновый цвет: среда в растворе аммиака щелочная.

Химия от А до Я

Карбоновые кислоты — органические вещества, в молекулах которых имеет-ся одна или несколько карбоксильных групп $COOH$.

Катализатор — вещество, которое не расходуется в химической реакции, но ускоряет ее протекание.

Квантовые числа — главное n , орбитальное l и магнитное m_l характеризуют заданную атомную орбиталь; значение n определяет энергию орбитали и её размеры, значение l — геометрию орбитали, значение m_l — ориентацию орбитали в пространстве.

Кекуле, Фридрих-Август (1829—1896) — немецкий химик-органик, определил понятие «валентность», структуру молекулы бензола, осуществил синтез многих органических веществ.

Кирхгоф, Густав-Роберт (1824—1887) — немецкий физик, разработал вместе с Р. Бунзеном метод спектрального анализа.

Кирхгоф, Константин Сигизмундович (1764—1833) — российский химик, открыл способ получения сахара из крахмала.

Кислота — в протонной теории частица (молекула или ион) вещества, которая способна отдавать протон в реакции протолита. При этом в воде появляются катионы оксония H_3O^+ , которые создают кислую среду.

Клапрот, Мартин-Генрих (1743—1817) — немецкий химик, открыл элементы уран, цирконий и титан.

Клаус, Карл Карлович (1796—1864) — русский химик-неорганик и фармацевт, открыл рутений, элемент семейства платиновых металлов.

Коллоидные растворы — дисперсные системы, которые содержат распределенные частицы с размерами $1 \div 100$ нм.

Коммутация — окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой степени окисления атомов одного и того же элемента становятся одинаковыми.

Коррозия металлов — разрушение их в неблагоприятных условиях под действием кислорода, влаги и других окислителей.

Крахмал — полисахарид, состоит из полимерных молекул, которые включают 1–6 тыс. одинаковых фрагментов $[C_6H_{10}O_5]$.

Куртуа, Бернар (1777—1838) — французский химик-технолог и фармацевт, открыл элемент иод.

Кучеров, Михаил Григорьевич (1850—1911) — русский химик-органик, открыл реакцию каталитической гидратации непредельных углеводородов с получением этилового спирта («реакция Кучерова»).



Кристаллы природного хлорида аммония.

Химия от А до Я

Лавуазье, Антуан-Лоран (1743—1794) — французский химик, один из основоположников классической химии, разработал вместе с К. Бертолле, Л. Гитонном де Морво и А. Фуркруа принципы химической номенклатуры, предложил «Таблицу простых тел» — первую классификацию элементов, открыл кислород.

Лакмус — кислотно-основный индикатор.

Ле-Шателье, Анри-Луи (1850—1936) — французский физикохимик. Сформулировал принцип смещения химического равновесия (принцип Ле-Шателье).

Лебедев, Сергей Васильевич (1874—1934) — российский химик, первым получил искусственный бутадиеновый каучук.

Леблан, Никола (1742—1806) — французский врач и химик-технолог, изобретатель способа получения соды из сульфата натрия.

Либих, Юстус (1803—1873) — немецкий химик, автор теории минерального питания растений и первой теории катализа.

Лоури, Томас-Мартин (1874—1936) — английский химик, автор работ по теории водных и неводных растворов кислот и оснований.

Луллий, Раймонд (1235—1315) — итальянский алхимик и теолог.

Льюис, Гилберт-Ньютон (1875—1946) — американский физикохимик, автор идеи участия электронных пар в образовании химической связи.

Характерная реакция на соли аммония — выделение аммиака при нагревании пробы со щелочью.

Чтобы убедиться в наличии NH_3 , не надо принюхиваться: достаточно поднести к смеси влажную красную лакмусовую бумажку. Она должна посинеть, поскольку аммиак — слабое основание. Можно также поднести стеклянную палочку, смоченную концентрированной хлороводородной кислотой HCl . В присутствии аммиака образуется белый «дым», состоящий из мельчайших кристалликов хлорида аммония NH_4Cl .

Если поставить под стеклянный колпак игрушечную пластмассовую елочку и внести туда же в двух стаканчиках концентрированный раствор аммиака и концентрированную хлороводородную кислоту, то можно будет наблюдать, как елочка постепенно покрывается «инеем» (кристаллы хлорида аммония). Аммиак — важнейший продукт химической промышленности. Из него получают удобрения, используют его в производстве карбоната натрия Na_2CO_3 , синтезе азотной кислоты и т.п. В быту водный раствор аммиака применяют для мытья оконных стекол, хрусталя, золотых и серебряных изделий. ■

«Веселящий газ», «бурый газ» и другие оксиды азота. Как известно, азот в кислороде не горит, поэтому при обычных условиях (в отсутствие электрических разрядов, возникающих во время гроз) в воздухе оксидов азота почти нет. И все-таки они существуют.

N_2O — монооксид диазота, который в XIX в. больше был известен под названием «веселящий газ», — не имеет цвета, обладает слабым приятным запахом и сладковатым привкусом.

В смеси с воздухом он действует на людей по-разному — некоторых действительно «веселит», а кого-то погружает в сон (все зависит от возраста человека, концентрации газа и дозировки).

«Веселящий газ» применяется в медицине как вполне безопасный наркоз. Монооксид диазота почти нерастворим в воде. Кроме того, он не взаимодействует с водой, растворами кислот и оснований и является несолеобразующим оксидом.

Монооксид азота NO — тоже несолеобразующий оксид. Это бесцветный газ, который на воздухе постепенно приобретает бурый цвет, из-за того что окисляется кислородом до диоксида азота NO_2 — «бурого газа»:

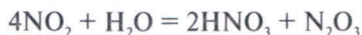


Монооксид азота плохо растворим в воде и совсем с ней не реагирует. Он так же, как N_2O , не взаимодействует с кислотами и щелочами.

Зато «бурый газ» — диоксид азота NO_2 — активно реагирует с водой. При комнатной температуре реакция приводит к образованию азотной (HNO_3) и азотистой (HNO_2) кислот:



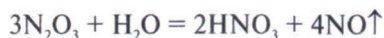
Чуть снизится температура — и красно-бурый ядовитый NO_2 превращается в бесцветную жидкость. Если к ней добавлять воду, охлажденную до 0°C , тоже получится азотная кислота и, кроме того, оксид азота N_2O_3 — жидкость красивого синего цвета:



При реакции с водой кислотного оксида N_2O_3 будет получаться азотистая кислота HNO_2 (но только в самый первый момент и пока вода очень холодная):



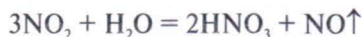
А потом все идет по-другому:



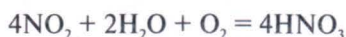
При комнатной температуре голубая жидкость N_2O_3 начинает пузыриться и пениться, выделяется красно-бурый «дым» — диоксид азота NO_2 :



При взаимодействии диоксида азота NO_2 с горячей водой сразу получается азотная кислота HNO_3 и монооксид азота NO :



Чтобы заставить диоксид азота взаимодействовать с водой без всяких «фокусов» вроде выделения второго продукта (NO , N_2O_3 или HNO_2), придется помочь ему повысить степень окисления атома азота с +IV до +V, иначе говоря, добавить кислород:

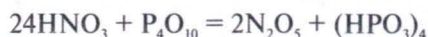


Вот какой пышный букет окислительно-восстановительных реакций может быть составлен с помощью диоксида азота!

Если же в контакт с диоксидом азота вступают такие вещества, как уголь, фосфор или сера, то NO_2 играет роль окислителя. Например:



У азота есть еще один оксид — N_2O_5 . При обычных условиях это белое твердое вещество — кислотный оксид и очень сильный окислитель. Его получают из азотной кислоты действием сильнеешего водоотнимающего средства — оксида фосфора P_4O_{10} :



При контакте с водой N_2O_5 снова превращается в азотную кислоту. ■



1. В присутствии аммиака от стеклянной палочки, смоченной концентрированной соляной кислотой, поднимается белый «дым» — образуется хлорид аммония NH_4Cl .



2. Когда колба заполнена аммиаком, поднесенная к ней влажная лакмусовая бумажка синее.

Аммиачный фонтан. Этот опыт основан на высокой растворимости NH_3 в воде. Аммиак получают реакцией NH_4Cl с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при нагревании. Газообразным аммиаком (он легче воздуха) наполняют круглодонную колбу. Собранный NH_3 поглощают небольшим количеством воды. В результате создается вакуум, вода засасывается в колбу, образуя фонтан. ■



3. В колбу с аммиаком впрыснули несколько капель воды. Она растворила собранный аммиак, поэтому в колбе создается разрежение.



4. Под действием атмосферного давления вода устремляется в колбу, образуя фонтан.



5. Вода «аммиачного» фонтана — малинового цвета: индикатор фенолфталеин показывает, что в растворе аммиака щелочная среда.



Анри Муассан.

Химия от А до Я

Маргграф, Андреас-Сигизмунд (1709—1782) — немецкий химик, одним из первых применил в химических исследованиях микроскоп, открыл сахарозу в сахарной свекле, исследовал состав многих солей и минералов.

Мартен, Пьер (1824—1915) — французский металлург, изобретатель «мартеновской печи» для передела чугуна в сталь.

Менделеев, Дмитрий Иванович (1834—1907) — великий русский химик и ученый-энциклопедист, создатель Периодической системы химических элементов.

Метан — простейший предельный углеводород состава CH_4 , газ.

Мичерлих, Эйльхард (1794—1863) — немецкий химик, открыл явление изомеризма, изучал соли — перманганаты, осуществил синтез молочной кислоты, получил из бензойной кислоты бензол.

Муассан, Анри (1852—1907) — французский химик, впервые получил фтор, синтезировал гидриды металлов, получил в чистом виде молибден и вольфрам.

ЭЛЕМЕНТ-АГРЕССОР ФТОР

Фтор F_2 в свободном виде — очень ядовитый газ. Но соединения его жизненно важны. Они входят в состав зубной эмали и придают ей твердость и прочность. Поэтому соединения фтора, например фторид олова SnF_2 , добавляют в зубную пасту.

Фтор находит самое широкое применение при синтезе лекарственных препаратов. Его органические соединения применяют для лечения болезней щитовидной железы, диабета, ревматизма, астмы, используют для профилактики малярии и стрептококковой инфекции, а также для надежного и безопасного наркоза в хирургии. Сверхпрочные и сверхустойчивые конструкционные материалы, пластмассы с уникальными свойствами, маслостойкие каучуки, хладагенты и окислители ракетного топлива — чтобы только перечислить все случаи применения соединений фтора в технике, вряд ли хватит нескольких страниц. Однако история открытия этого элемента изобилует драматическими эпизодами. ■

Такой особенный галоген. В обычных условиях фтор F_2 — бледно-зеленый газ, при понижении температуры до -188°C он превращается в светло-желтую жидкость, а затвердевает при -228°C . Фтор — самый «неметаллический» из всех неметаллов, в том числе среди своих «собратьев», элементов-галогенов.

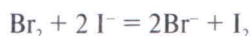
Свойства химических элементов — это, как известно, результат строения их электронной оболочки. У элементов-галогенов, которые размещены в VIIA-группе Периодической системы, на внешних атомных орбиталях находятся семь электронов, причем два из них — электроны s -атомной орбитали, а еще пять — электроны p -атомных орбиталей. Ровно одного электрона атомам галогенов недостает до устойчивой восьмизлектронной оболочки — такой же, как у благородных газов. Так что атомы галогенов всегда настороже: нет ли возможности где-нибудь «пожизниться» чужими электронами, чтобы, завершив до устойчивого состояния свое электронное окружение, превратиться в однозарядный анион F^- , Cl^- , Br^- или I^- .

Это означает, что все галогены ведут себя как активные окислители. Они способны отнимать электроны у атомов металлов и даже у многих неметаллов.

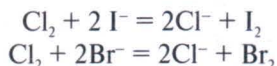
Самый активный окислитель среди элементов-галогенов — конечно, фтор: ведь у него самая высокая электроотрицательность. Он реагирует со всеми элементами, не исключая большинства благородных газов. Только гелий и неон пока не поддаются его окисляющему действию.

Сосед фтора по группе галогенов хлор проявляет окислительную способность в меньшей степени. Круг веществ, которые могут быть окислены бромом, более узок, чем для хлора, и еще меньшее их число способен окислить йод.

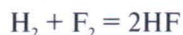
Итак, окислительная способность галогенов в ряду фтор — хлор — бром — йод уменьшается. Особенно ясно это видно, когда свободный галоген, расположенный в Периодической системе выше, окисляет галогенид-анионы элементов, расположенных в группе ниже. Например, бром окисляет иодид-ионы до иода:



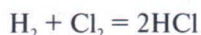
хлор способен окислить и иодид-ионы до иода, и бромид-ионы до брома:



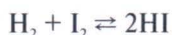
а самый агрессивный галоген фтор окисляет и иодид-, и бромид-, и даже хлорид-ионы. Еще легче сопоставить окислительную способность элементов VIIA-группы по тому, как идут их реакции с водородом H_2 . Взаимодействие водорода со фтором:



сопровождается взрывом. Весьма бурно взаимодействует с водородом и хлор. Но взрыв при реакции:

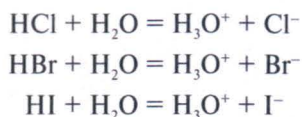


происходит, если, смешав газообразные водород и хлор, облучить их мощным потоком света. Реакция водорода и брома с получением HBr идет спокойно, а иода с водородом — даже не до конца, а обратимо:



Все соединения — галогеноводороды, которые образуются в результате таких реакций, — в водном растворе ведут себя как кислоты.

Интересно, что хлороводородная HCl , бромоводородная HBr и иодоводородная HI кислоты — сильные и в воде протолизуются (отдают протон молекулам воды) необратимо:



Фтороводородная кислота HF — слабая, ее протолиз в растворе обратим:



Это происходит потому, что фтор, этот «особенный» элемент-галоген, слишком крепко держит химической связью атом водорода, и тому очень трудно даже в водном растворе оторваться и уйти в «свободное плавание».

Фтор и фтороводород отличаются от остальных галогенов и галогеноводородов и другими свойствами. Так, многие соли с фторид-анионом (соли фтороводородной кислоты) малорастворимы (например, фторид лития LiF или фторид магния MgF_2), в то время как хлориды, бромиды, иодиды и у лития, и у магния — прекрасно растворимы в воде вещества. А вот «серебряные» соли — хлорид серебра AgCl , бромид серебра AgBr и иодид серебра AgI , наоборот, нерастворимы в воде, тогда как фторид серебра AgF — хорошо растворимая соль.

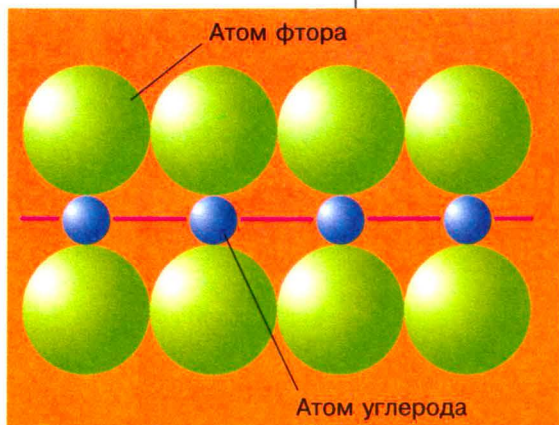
Но не только этим отличается элемент фтор от других галогенов. Высочайшая окислительная способность фтора и полное нежелание его атомов отдавать кому бы то ни было свои электроны — вот причина того, что у фтора, кроме нулевой (в свободном F_2), еще только одна-единственная степень окисления $-I$. А все другие галогены, помимо 0 и $-I$, могут принимать и положительные степени окисления: от $+I$ до $+VII$. Кроме того, фтор (и только фтор!) способен «расшевелить» благородные газы и заставить их вступать в химические реакции. ■

Мнимое фиаско Анри Муассана. В 1886 г. Муассан выделил фтор электролизом безводной плавиковой кислоты. Для этого он нагревал расплавленный гидродифторид калия KHF_2 , который разлагался с образованием фторида калия KF и фтороводорода HF :



а затем полученный фтороводород подвергал электролизу. На одном электроде выделялся водород, на другом — очень агрессивное газообразное вещество. Муассан знал о разрушающих свойствах фтора, поэтому он изготовил электролизер целиком из платины, а электроды — из иридиево-платинового сплава, а чтобы «охладить пыль» элемента-незнакомца, электролиз вел при -23°C .

Анри Муассан сообщил об открытии нового элемента, и Парижская академия наук назначила комиссию для проверки результатов. Перед началом испытаний ученый повторно перегнал плавиковую кислоту, чтобы еще раз ее очистить — на всякий случай. И, о ужас! — опыт не получился: очень чистая плавиковая кислота не проводила электрический ток... Только в последующих опытах Муассану удалось доказать, что добавление нескольких кристалликов фторида калия KF увеличивало проводимость. Именно наличие примесей объясняло успех первого опыта. ■



В структуре полимера — фторопласта атомы фтора защищают углеродную цепь от воздействия агрессивных реагентов.

Химия от А до Я

Нашатырный спирт — водный раствор аммиака NH_3 .

Нашатырь — хлорид аммония NH_4Cl .

Нейтрон (n^0) — нуклон, элементарная частица с нулевым электрическим зарядом.

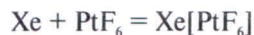
Нернст, Вальтер-Фридрих-Герман (1864—1941) — немецкий физик и физикохимик, изобрел водородный электрод и свинцовый аккумулятор. Сформулировал третий закон термодинамики, ввел понятие «абсолютный нуль температуры».

Нефть — природная смесь углеводородов, полезное ископаемое.

Нобель, Альфред-Бернхард (1833—1896) — шведский химик, инженер и предприниматель, изобретатель динамита. Учредил Нобелевские премии.

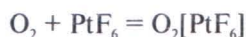
Ньюлендс Джон-Александр-Рейна (1837—1898) — английский химик, автор «закона октав» для классификации химических элементов.

Фториды благородных газов. В середине 30-х гг. XX в. попытки окислить благородные газы криптон Кг и ксенон Хе фтором F_2 оказались неудачными, и это надолго остановило развитие химии благородных газов. Лишь в начале 60-х гг. канадский химик Нил Бартлетт синтезировал первое соединение ксенона, смешав благородный газ и гексафторид платины PtF_6 :



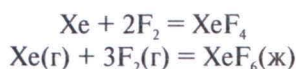
Сразу же образовывался желтый осадок. Чистый гексафтороплатинат(V) ксенона(I) $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ удалось выделить после разбавления смеси газообразным гексафторидом серы SF_6 . Таким образом, инертность благородных газов оказалась условной.

Перед тем как заняться изучением благородных газов, Бартлетт исследовал свойства очень сильного окислителя — гексафторида платины PtF_6 , который мог отнять электрон даже у кислорода O_2 . При этом получался гексафтороплатинат (V) диоксигенила $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$:

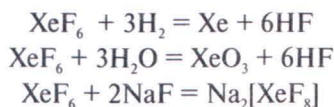


Ученый заметил, что катионы диоксигенила O_2^+ и ксенона Xe^+ очень похожи и по размерам, и по энергетическим характеристикам. Вот почему первое соединение ксенона было получено практически так же, как и гексафтороплатинат (V) диоксигенила $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$. Так научная наблюдательность и теоретическая подготовка талантливого химика позволили получить экзотические новые соединения.

Фториды ксенона XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 образуются при непосредственном взаимодействии ксенона и фтора, которые предварительно активируют («возбуждают») нагреванием или световым облучением с определенной длиной волны. Например, дифторид ксенона XeF_2 получают при освещении смеси исходных веществ ртутной дуговой лампой. Непосредственное взаимодействие ксенона и фтора при 400°C дает твердое вещество тетрафторид ксенона XeF_4 , а при 300°C и высоком давлении — жидкость гексафторид ксенона XeF_6 :



Образующийся легкокипящий гексафторид ксенона XeF_6 оказался очень реакционноспособным (в отличие от одного из своих «родителей» — ксенона). Он реагирует с водой, водородом, фторидами металлов и неметаллов, проявляя свойства окислителя и фторирующего агента:



Более устойчив тетрафторид ксенона XeF_4 , молекулы которого имеют квадратную структуру. ■

Фреон — кто он? Если атомы водорода в простейших предельных углеводородах заместить на атомы фтора и хлора, то можно получить вещества, известные под названием «фреоны».

Фторпроизводные метана CH_4 и этана C_2H_6 значительно менее токсичны, чем другие галогенсодержащие углеводороды. Теплокровные животные могут существовать в атмосфере с большим содержанием дифтордихлор-

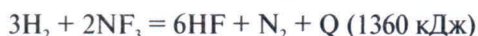
метана и трифторметана (CCl_2F_2 и CHF_3) и погибают лишь из-за недостатка кислорода, а не из-за токсических свойств этих соединений. Если все газообразные вещества распределить по степени «вредности», то триоксид серы SO_3 , например, окажется наиболее токсичным, затем идут аммиак NH_3 , диоксид углерода CO_2 и, наконец, практически безвредные фреоны, например CCl_2F_2 . Фторпроизводные метана и этана негорючи, неядовиты, обладают низкими температурами плавления и кипения.

Вот почему фреоны до недавнего времени широко использовали в качестве хладагентов, инертных растворителей, а также веществ, помогающих погасить пламя.

Применяли фреоны и для получения аэрозолей. Впервые в такой роли они выступили во время Второй мировой войны — на кораблях Тихоокеанского флота СССР. С помощью инсектицидов, растворенных в легкокипящих фторуглеродах, в те годы уничтожали громадное количество насекомых, укусы которых приводили к массовым заболеваниям в войсках. Никого не удивишь сейчас лаками, красками, моющими средствами в аэрозольных упаковках. Достаточно надавить на клапан баллончика, чтобы струя раствора вырвалась наружу. Фреон тут же испаряется, а растворимое вещество распределяется по опрыскиваемой поверхности.

Фреоны очень устойчивы, но под действием света в верхних слоях атмосферы разлагаются (подвергаются фотолизу) и взаимодействуют с озоном. Содержание озона в атмосфере понижается, и Земля сильнее подвергается космическому излучению. ■

Необычная горелка, нetaющий лед криолит и многое другое. При проведении сварочных работ обычно используются специальные горелки, «потребляющие» смесь ацетилена и кислорода. Еще более эффективны горелки, которые работают на смеси трифторида азота NF_3 и водорода H_2 . Сравнительно невысокая агрессивность и термическая устойчивость окислителя NF_3 выгодно отличает его от фтора F_2 , тепловой эффект реакции окисления намного выше:



Однако выделяющейся энергии вполне достаточно для резки металлов. Интересно, что раскаленный уголь сгорает в атмосфере трифторида азота NF_3 еще более энергично, чем в кислороде O_2 . Получают NF_3 электролизом расплава гидрофторида аммония NH_4HF .

Одно из природных соединений фтора — минерал криолит, гексафтороалюминат натрия $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Огромные глыбы криолита (который, кстати, был найден впервые под вечными льдами Гренландии) очень похожи на ледяные. Криолит в огромных количествах применяется в технологии электролитического получения алюминия. Однако природного криолита явно не хватает, поэтому его получают искусственным путем, для чего требуется фтороводородная кислота HF .

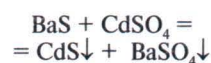
Но у этой кислоты есть и другие области применения — например, травление различных материалов (стекла, кварца, металлов и т.п.). Обработка поверхности кварца и других силикатов известна давно, а травление внешнего слоя полупроводниковых материалов, таких как кремний и германий, применяется относительно недавно.

Фтороводород часто используют как катализатор химических реакций, а в жидком виде — как растворитель в новых химических синтезах. Одним словом, этот агрессивный и опасный реагент незаменим для человека. ■

Кадмий и краски. Старинные желтые и оранжевые пигменты постепенно были вытеснены «кадмиями» — красками на основе сульфата кадмия, впервые полученными немецким химиком Фридрихом Штрөмейером (1776—1835).

Сначала эти краски стоили очень дорого. Но потом химик-ки стали готовить их разновидности, более доступные по цене, например кадмопон.

Эту краску получают, сливая и перемешивая растворы сульфата кадмия CdSO_4 и сульфида бария BaS . Получается осадок — смесь нерастворимых сульфата бария BaSO_4 (белого) и сульфида кадмия CdS (желтого цвета):



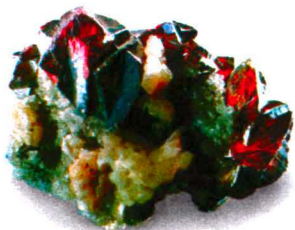
В зависимости от температуры и концентрации растворов оттенок кадмопона меняется от лимонно-желтого до оранжевого.

Масляная краска на основе кадмопона («кадмиевая желть») дает красивую блестящую поверхность. К тому же этот пигмент огнеупорен, так что он пригоден не только в живописи, но и для расписывания фарфора. Кадмиевая красная краска, изобретенная в 1907 г., содержит смесь сульфида и селенида кадмия и отвечает составу $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$.

Примечательно, что сульфид кадмия CdS окрашивает пламя в синий цвет. Это вещество используется в пиротехнике. А селенид кадмия CdSe может придать стеклу цвет рубина. Рубиновое стекло было использовано при изготовлении звезд кремлевских башен. ■

СЕРА И РТУТЬ — ДУХИ МЕТАЛЛОВ

Немецкий философ и богослов Альберт фон Больштедт, или Альберт Великий (около 1193—1280), которого называли самым образованным европейцем XIII в., в своей «Малой книге об алхимии» писал о четырех «духах металлов»: ртути, сере, мышьяке и нашатыре... Почему алхимики объединили столь разные вещества? Как могли оказаться рядом ртуть и сера? Это не так странно, как кажется на первый взгляд. Хотя ртуть — типичный металл, а сера — типичный неметалл, в их свойствах можно найти немало общего.



Киноварь.

Существует несколько версий происхождения черноморского сероводорода. Считают, что он мог образоваться из пресноводных животных и растений, которые погибли когда-то при слиянии вод Черного и Средиземного морей. Предполагается также, что в земной коре на глубине 5—6 км при высокой температуре сульфат-ионы реагируют с углеводородами, образуя сероводород, который просачивается в морскую воду и воды минеральных источников. Сероводород в воде не только непрерывно образуется, но и расходуется, окисляясь на глубине около 150 м находящимся там кислородом.

Нередко встречается в природе и самородная сера. Она образуется при окислении выделяющегося из земных недр сероводорода. Особенно часты месторождения серы в районах с активной вулканической деятельностью. Самый известный пример — сера на острове Сицилия в Средиземном море, где ее добывали в античности. ■

Рожденная в недрах и рожающая медь. Сера — один из элементов-халькогенов. Халькогены — значит «рождающие медь» (от греч. «халькос» — «медь» и «генес» — «рождаю»). Такое, на первый взгляд неподходящее, имя элементы VIA-группы Периодической системы получили потому, что все руды, из которых выплавляли медь с глубокой древности, содержат серу. Это минералы халькозин Cu_2S , халькопирит CuFeS_2 и другие. По распространенности на Земле сера занимает 15 место, образуя соединения со многими металлами, в том числе и ртутью. Большинство этих природных соединений — сульфиды: сульфид свинца (галенит, или свинцовый блеск) PbS , сульфид цинка (сфалерит, или цинковая обманка) ZnS , сульфид меди (халькозин, или медный блеск) Cu_2S . Один из основных минералов железа — пирит — тоже представляет собой соединение с серой FeS_2 .

Уникальное «месторождение» соединения серы — сероводорода — вода Черного моря. На глубине от 200 м до 2000 м, концентрация H_2S местами достигает 100 мг/л. В такой среде не могут существовать животные и растения. Здесь обитают только бактерии: одни используют для выработки необходимой им энергии реакцию восстановления серы, превращая сульфат-ионы в сероводород, а другие — реакцию окисления сероводорода до серы. Согласно одной из теорий, именно бактерии стали источником сероводорода в Черном море. ■

Металл из подземного царства. Ртути Hg на нашей планете не очень много: в земной коре она составляет примерно $7 \cdot 10^{-7}\%$ от общей массы. Правда, геохимики считают, что в глубине Земли данного металла гораздо больше. Ртуть — довольно рассеянный элемент. Это значит, что во многих минералах содержится примесь Hg. Часто ртуть концентрируется в рудах меди, цинка, золота, молибдена. Она образует и собственные минералы и встречается даже в самородном виде.

Вероятнее всего, поведение ртути в земной коре связано с ее особыми физическими свойствами: при обычных условиях это единственный жидкий металл, затвердевающий лишь при -39°C . Кипит она при 357°C ; для металла это очень низкая температура. Поэтому ртуть поднимается по трещинам из горячих земных недр вместе с рудными растворами или расплавами, а одновременно путешествуют и ее пары. Часть паров оказывается в атмосфере, а остальное количество связывается в сульфиды, поглощается другими минералами или рассеивается в породах.

Если содержание Hg в руде около 1%, она считается богатой ртутью. Нередко для переработки используют гораздо более бедные руды. Тем не

менее ежегодно добываются тысячи тонн ртути. Почти каждый седьмой литр ртути в мире получают в рудниках близ испанского города Альмадена, расположенного в горах Сьерра-Морена. Добытый металл разливают в стальные бутылки емкостью 2,8 л, каждая из которых вмещает 35 кг ртути. ■

Жидкие сплавы. На старинных гравюрах ртуть нередко изображена в виде белого льва, пожирающего Солнце — символ золота. В действительности ртуть может поглотить не только золото, но и большинство других металлов. Растворы металлов в ртути, жидкие или твердые, называют амальгамами. Это слово пришло к нам через арабский язык от греческого «малагма» — «мягкая подкладка». При их нагревании ртуть обычно испаряется, а растворенный металл выделяется в своем прежнем виде. Однако амальгамы — это не просто сплавы или растворы других металлов в жидкой ртути. Часто в составе амальгам присутствуют устойчивые химические соединения ртути определенного состава — меркуриды, такие как меркурид калия KHg_2 .

Одни металлы хорошо растворяются в ртути (например, индий In в амальгаме может содержаться более 70%), другие, особенно те, которые плохо ею смачиваются, малорастворимы. Так, максимальное содержание кобальта Co или железа Fe в амальгаме — менее миллионной доли процента. Смесь ртути с таллием (8,55% Tl) — самый легкоплавкий металлический сплав. Он затвердевает лишь при -59°C .

При нанесении ртути на поверхность растворимого в ней металла образуется пленка жидкой амальгамы. С помощью амальгамирования часто удается разрушить защитный слой многих малоактивных металлов. Например, нанеся каплю ртути на поверхность алюминия, можно заставить его бурно реагировать с водой.

Амальгамы применяют для получения из руд и очистки многих металлов, в том числе благородных. В амальгамах металлы сохраняют свою химическую индивидуальность. Например, амальгама натрия реагирует с водой так же, как металлический натрий, выделяя водород. Одновременно получается гидроксид натрия NaOH . Однако присущие металлам реакции в случае амальгам протекают гораздо спокойнее, и это их свойство часто используют, проводя синтез новых соединений. ■

Серная радуга и серная тянучка. Многие элементы существуют в виде нескольких различных простых веществ, и сера не является исключением. При обычных условиях она представляет собой мелкие кристаллы желтого цвета. Большие прозрачные желтые кристаллы серы можно вырастить при медленном испарении ее раствора в сероуглероде CS_2 . Это ромбическая сера, устойчивая при обычных условиях. При нагревании до $95,4^\circ\text{C}$ ромбическая сера превращается в моноклинную, которая существует при более высокой температуре, вплоть до $119,3^\circ\text{C}$. Кристаллы моноклинной серы имеют игольчатую форму. Их можно получить из расплава серы, но при комнатной температуре они со временем превращаются в скрепленные между собой микрокристаллики ромбической серы.

И ромбическая, и моноклинная сера состоят из молекул состава S_8 , имеющих форму короны.

Можно получить и другие формы серы. При быстром охлаждении паров серы жидким азотом образуется «пурпурная» сера, а из раствора в бензоле C_6H_6 выделяется «перламутровая». Сера может быть также оранжевой



«Рука философов». Пальцы руки увенчаны алхимическими символами: поваренной соли (ключ), квасцов (фонарь), нашатыря (солнце), железного купороса (звезда) и селитры (корона с луной). Рыба в огне — символ ртути и серы.

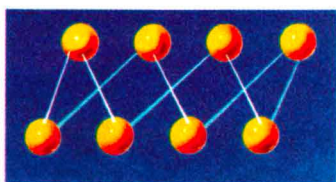
Рисунок из книги ученого XV в. И. Голланды.



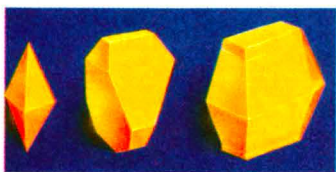
Галенит и сфалерит на кварце.



Ртуть философов, или алхимический дракон. Со старинного рисунка.



Структура молекулы S_8 .



Кристаллы ромбической и моноклинной серы.

и лимонно-желтой. Все эти формы различаются составом циклических молекул, который может меняться от S_4 до S_{20} .

В обычных условиях сера плавится при $119,3^\circ\text{C}$. Жидкая сера, нагретая до 140°C , приобретает светло-желтую окраску и чрезвычайную подвижность, а выше 160°C она превращается в темно-коричневую вязкую массу, потому что кольца молекул S_8 разрываются, а затем соединяются в цепочки. Если коричневый расплав серы вылить в холодную воду, получится тягучая пластическая сера, которая сохраняется не более часа, после чего постепенно превращается в ромбическую серу.

Если жидкую серу продолжать нагревать, то при температуре выше 300°C она, оставаясь коричневой, вновь становится подвижной — полимерные цепочки рвутся. При температуре кипения ($444,6^\circ\text{C}$) молекулы серы содержат от 2 до 12 атомов. ■

Ртутные цепочки. Образование цепочек из атомов неметаллов не редкость. Достаточно вспомнить, что вся необъятная органическая химия — это химия углеродных цепей. Однако связи металл—металл встречаются довольно редко и, как правило, только в комплексных соединениях.

Однако для ртути такие связи обычны.

Ртуть Hg находится во IIБ-группе Периодической системы вместе с цинком Zn и кадмием Cd. Для этих трех элементов характерна степень окисления +II. Для цинка и кадмия она — единственная. Цинк(II), кадмий(II) и ртуть(II) образуют оксиды, сульфиды и многочисленные соли. Правда, и здесь ртуть отличается от своих соседей.

Обычно растворимые в воде соли — галогениды металлов полностью диссоциируют, образуя катионы и анионы. Но хлорид ртути(II) $HgCl_2$, с древних времен известный под названием «сулема», растворяясь в воде, почти не образует ионов. Такое соединение нельзя назвать солью, это скорее комплекс. И это не единственная особенность ртути.

В отличие от цинка и кадмия, ртуть образует целый ряд соединений, где степень ее окисления +I. Это, например, «каломель» (дихлорид диртуты Hg_2Cl_2). Фрагмент, состоящий из двух атомов ртути с ковалентной связью между ними, имеется во всех соединениях, содержащих ртуть (I), и называется кластером. ■

«Серная печень» и цепи из атомов серы. Цепочки из атомов серы можно встретить не только в простых веществах. Известно множество полисульфидов — солей сульфанов (соединений, имеющих состав H_2S_n и родственных сероводороду). Выделены и изучены сульфаны, содержащие до восьми атомов серы, соединенных в цепочку, на концах которой находятся атомы водорода. Сульфаны представляют собой желтые маслянистые тяжелые жидкости с резким запахом.

Полисульфид с наибольшим содержанием серы — ярко-красный нонасульфид аммония $(NH_4)_2S_9$. Низшие полисульфиды аммония — желтого и оранжевого цвета. Самые устойчивые из этих соединений — дисульфид H_2S_2 и дисульфиды, например Na_2S_2 . В природе встречается упоминавшийся ранее пирит FeS_2 — один из основных железосодержащих минералов. С давних пор использовали «серную печень» — смесь полисульфидов натрия, которую получали сплавлением серы с содой. Эту зелено-бурую массу, растворимую в воде, применяли в кожевенной промышленности для удаления шерсти со шкур.

Цепочки из атомов серы могут входить в состав полиотионов. Это соли неустойчивых полиотионовых кислот $HO_3S-S_n-SO_3H$. Их устойчивость

резко падает с увеличением числа атомов серы, но тем не менее это вполне реальные химические соединения. ■

Сера, ртуть и жизнь. Сера относится к числу биоэлементов. Она играет важную роль в жизнедеятельности растений и животных. Сера входит в состав некоторых аминокислот, образующих животные и растительные белки.

Через атомы серы соединяются фрагменты сложных белковых молекул и цепи двойной спирали ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты). В молекулах многих ферментов — биологических катализаторов — тоже есть сера.

Сера — составная часть лекарств, например сульфамидных препаратов и антибиотиков. Некоторые присыпки и мази содержат серу. Широко используются сероводородные грязи и ванны. Хотя сероводород, известный своим неприятным запахом, ядовит, в очень низких концентрациях он оказывается полезен при многих заболеваниях.

Вместе с тем соединения серы — одни из основных загрязнителей окружающей среды. При сжигании топлива, в металлургических процессах и химических производствах, связанных с обжигом сульфидов, образуются большие количества диоксида серы SO_2 , часть которого попадает в атмосферу. Именно он вызывает кислотные дожди — водный раствор SO_2 представляет собой кислоту.

Как ни странно, в живых организмах довольно много ртути: столько же, сколько и жизненно необходимого кобальта, входящего в состав молекул кобаламина — витамина B_{12} . Содержание ртути в почве почти такое же. Ежедневно человек поглощает с пищей 0,02—0,05 мг ртути. Это количество не опасно. А вот увеличение ртутной дозы чаще всего приводит к отравлению, порой со смертельным исходом. До сих пор биологическая роль этого вещества до конца не выяснена, но уже хорошо известно, что оно пагубно влияет на поглощение и обмен многих микроэлементов и активность ферментов.

Ртуть легко испаряется, ее пары могут проникнуть в организм через кожу и легкие. Ядовито и большинство соединений ртути.

Время от времени в разных частях планеты появляются очаги ртутного заражения. Самый известный случай массового отравления ртутью — «синдром Минамата». Сотни жителей этого японского города пострадали, долгое время питаясь рыбой, выловленной в заливе, вода которого содержала ртуть.

Тем не менее загрязнение окружающей среды ртутью продолжается. Только из разбитых термометров ежегодно вытекают десятки тонн этого металла. Около половины всей добываемой ртути теряется в процессе промышленной переработки. До сих пор природа справлялась с потоком этого жидкого металла, но возможности ее самоочищения не безграничны. ■

Серная кислота и металлы. Важнейшее химическое соединение серы — серная кислота H_2SO_4 . Это сильная кислота, проявляющая свойства, характерные для данного класса химических веществ, и в то же время сильный окислитель.

Серная кислота реагирует с большинством металлов, но в зависимости от ее концентрации и положения металла в ряду напряжений скорость и продукты реакции могут существенно различаться.

Особенно активно идет процесс со щелочными и щелочноземельными металлами. В 1808 г. английский химик Гемфри Дэви наблюдал, как впер-

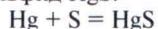
Сера и каучук. Каучук стал известен Европе в 1738 г., когда Парижской академии наук были представлены образцы изделий и описание способа добычи натурального каучука из сока бразильской гевеи. Но применять его стали лишь после того, как в 1823 г. шотландский химик и изобретатель Чарльз Макинтош нашел для этого вещества подходящие растворители и изготовил непромокаемую ткань, состоящую из двух слоев материи, соединенных раствором каучука. Но эта одежда оказалась не очень удобной: в жару ткань расплзалась и становилась липкой, а на морозе трескалась. В 1839 г. американский химик Чарльз Гудьир обнаружил, что добавка серы к природному каучуку и нагревание смеси изменяет его свойства: он становится жестче и прочнее, сохраняя при этом упругость, — получается новый материал (резина).

Так был открыт процесс вулканизации каучука, а через пять лет на это изобретение был выдан патент. Вулканизация приводит к образованию сетчатых структур, в которых длинные макромолекулы каучука «сшиты» между собой атомами серы. При этом эластичность каучука заметно увеличивается. Вскоре после этого Нельсон Гудьир (брат Чарльза Гудьера) длительным нагреванием при более высокой температуре смеси каучука с большим количеством серы получил эбонит («роговой каучук») — одну из первых пластмасс. ■



Самородная сера.

Если пролили ртуть. Жидкая ртуть используется во многих приборах, самый распространенный из которых — обычный медицинский термометр. Что же делать со ртутью, если термометр или содержащий ее сосуд разбился? Прежде всего нужно помнить, что бесполезно пытаться собрать пролившуюся ртуть веником или тряпкой: она распадется на множество мельчайших капелек и бороться с ними будет еще труднее. Нужно аккуратно поднять каждую каплю с помощью листа бумаги и поместить в баночку. Нельзя выливать ртуть в канализацию — она останется в изгибах труб и все равно будет отравлять атмосферу: доказано, что ртуть испаряется даже из-под слоя воды. Баночку с ртутью необходимо плотно закрыть и закопать подальше от жилья. Можно засыпать место, где была пролита ртуть, мелким порошком серы («серным цветом»). Ртуть Hg реагирует с серой S при комнатной температуре, образуя очень устойчивый и малорастворимый сульфид HgS:



«Безумное чаепитие». Рисунок Джона Тенниела к книге Льюиса Кэрролла «Алиса в стране чудес». В эпоху Кэрролла шляпное дело требовало применения ртути, что часто приводило к профессиональному заболеванию — ртутному отравлению. Один из симптомов болезни — душевное расстройство. Отсюда и тема безумного Болванщика в сказке Кэрролла.

вые полученный им металлический барий тонет в концентрированной серной кислоте, а затем всплывает, окруженный пузырьками выделяющегося газа.

Калий и натрий взаимодействуют с разбавленной серной кислотой со взрывом. Даже при охлаждении до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит воспламенение выделяющегося водорода. Лишь вблизи температуры замерзания кислоты (для 35-процентной H_2SO_4 она ниже $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) реакция прекращается.

А вот с концентрированной серной кислотой натрий реагирует медленнее, чем с водой. Но реакция с калием все равно может закончиться взрывом. Среди прочих продуктов в результате данных реакций образуются сульфиды этих металлов:



Немец Роберт-Вильгельм Бунзен (1811—1899) и француз Анри Муассан (1852—1907) провели немало опытов с серной кислотой. Они установили, что кальций и стронций могут восстанавливать серную кислоту до диоксида серы, серы и сероводорода. Такие же продукты образуются при взаимодействии концентрированной серной кислоты с цинком. Оказалось, что при комнатной температуре магний с концентрированной кислотой не реагирует, а при $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ восстанавливает ее до диоксида серы.

Немецкий химик Фридрих Велер, получив в 1827 г. металлический алюминий, изучал взаимодействие этого элемента и с серной кислотой. Поверхность алюминия покрыта плотной защитной пленкой оксида, поэтому разбавленная серная кислота на него почти не действует. При увеличении концентрации кислоты скорость реакции сначала немного увеличивается, но затем снова замедляется. Холодная концентрированная серная кислота совсем не реагирует с алюминием, а вот горячая взаимодействует довольно активно:



Железо интенсивно реагирует с растворами серной кислоты, выделяя водород, если ее концентрация не превышает 60%. При более высоких концентрациях скорость реакции резко снижается. Действие концентрированной серной кислоты на железо изучали многие химики, в том числе и секретарь Парижской академии наук Марселен Бертло (1827—1907). Оказалось, что в случае 92-процентной кислоты идет медленная реакция, причем в зависимости от температуры среди продуктов можно обнаружить водород, диоксид серы и серу. А безводная серная кислота и олеум (раствор триоксида серы в серной кислоте) не действуют на железо. Они пассивируют этот металл даже при температуре кипения (поверхность железа покрывается тончайшей защитной пленкой оксида железа). Поэтому серную кислоту можно хранить и перевозить в стальных емкостях, нужно лишь следить, чтобы туда не попадала вода.

Концентрированная серная кислота проявляет окислительные свойства, поэтому она способна реагировать с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений правее водорода. Например, для отделения серебра от золота используют способность первого растворяться в горячей концентрированной серной кислоте:



Образующийся сульфат серебра при охлаждении раствора кристаллизуется. ■

САМЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ

В группу щелочных металлов входят литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr. Их объединяет строение атомов, а также сходство химических и физических свойств. В Периодической системе Менделеева группа щелочных металлов обозначена как IA. Их атомы имеют на внешнем электронном уровне только один электрон, перемещающийся внутри сферической s-атомной орбитали.

Всего известно шесть щелочных металлов, и каждый из них возглавляет один из периодов таблицы Менделеева. Эти элементы легко отдают свой единственный электрон и потому всегда проявляют только одну степень окисления +I. Среди них можно найти и самый легкий металл, и единственный металл, взаимодействующий с азотом, и тот, который легче других теряет свой электрон, и металлы, взрывающиеся при соприкосновении с воздухом. Словом, все щелочные элементы — самые металлические из металлов. ■

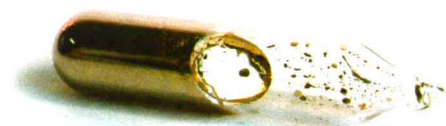
«Щелочной камень». В 1800 г. бразильский минералог Андреа да Сильва нашел два новых минерала, которые заинтересовали Йохана Арведсона, шведского химика-аналитика. В 1817 г. он произвел полный химический анализ одного из них и обнаружил там кислород O, кремний Si и алюминий Al. Однако суммарное содержание этих элементов составляло только 96% — 4% не хватало. После того как ученый выделил из минерала кислородные соединения алюминия и кремния, остался какой-то беловатый оксид, растворимый в воде и придающий ей щелочные свойства. Арведсон назвал его «огнепостоянной щелочью» и сделал вывод, что это соединение нового, ранее неизвестного элемента.

Другой шведский химик, учитель Арведсона Йенс-Якоб Берцелиус, предложил назвать новый элемент «литионом» (от *греч.* «литос» — «камень»), ведь в отличие от калия и натрия новая «щелочь» была найдена в царстве камней.

Позднее этот элемент, который получил имя «литий» и символ Li, обнаружили в других минералах, минеральных источниках, морской воде, в табаке и лютиках... По распространенности в земной коре литий занимает 28 место. В природе его больше, чем олова Sn, свинца Pb, ртути Hg и иода I. В 1818 г. английский химик Гемфри Дэви электролизом расплава гидроксида лития LiOH получил в небольшом количестве металлический литий. Серебристо-белый литий оказался самым легким из металлов — в пять раз легче алюминия и почти в два раза легче воды. Поэтому литий должен плавать на воде и даже на керосине, как металлическая «льдинка».

Спортивный одноместный самолет, построенный из лития, могли бы легко поднять два человека. Однако этот металл не годится ни для самолетов, ни для судов.

Литий можно прессовать, прокатывать в проволоку, резать ножом, хотя он тверже остальных щелочных металлов. По сравнению с ними у лития наиболее высокие температуры плавления (180 °C) и кипения (почти



Цезий в запаянной ампуле. Это один из немногих металлов, имеющих золотистый цвет.

Опасный калий. В 1807 г. английский химик Гемфри Дэви, пропуская электрический ток по платиновым электродам, погруженным в расплавленный гидроксид калия KOH, обнаружил у катода маленькие серебристо-белые капли какого-то неизвестного металла, которые, увеличиваясь, загорались и мелкими брызгами с треском разлетались по лаборатории. Немало дыр наделали они в костюме Дэви... Не зная химических свойств выделенного им калия, Дэви однажды для охлаждения погрузил тигель с ним в воду. Вода попала на металл, и тотчас раздался взрыв. Осколки тигля и капли расплавленного калия попали Дэви в лицо. Он потерял правый глаз и получил глубокие раны, шрамы от которых остались на всю жизнь. ■



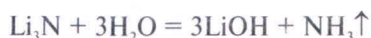
Галит.



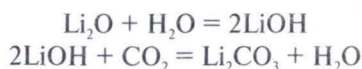
Калий реагирует с водой с воспламенением. Индикатор фенолфталеин окрашивает раствор в малиновый цвет (щелочная среда).

1330 °C). В 1818 г. немецкий химик Леопольд Гмелин (1788—1853) установил, что пары лития имеют ярко-красный цвет, а его соли превращают бесцветное пламя в малиново-красное. Позднее эту особенность металла стали использовать для обнаружения его в различных веществах. ■

Литий на воздухе. Гемфри Дэви, впервые получивший металлический литий, ничего не знал о его химических свойствах. Он оставил блестящий кусочек этого металла в открытой чашке, намереваясь продолжить опыты с ним после поездки в Италию. Вернувшись в Лондон после долгого отсутствия, Дэви не обнаружил в чашке лития. Вместо него там находилось темно-серое вещество с зеленоватым оттенком, от которого после добавления нескольких капель воды распространился запах аммиака. Позже химики установили, что литий на воздухе взаимодействует с атмосферным азотом, превращаясь в нитрид лития Li_3N . Ни один другой металл не обладает подобными свойствами. С водой нитрид лития реагирует, выделяя аммиак NH_3 и превращаясь в гидроксид лития LiOH :



Одновременно с нитридом лития образуется оксид лития Li_2O , реагирующий с влагой воздуха с получением опять-таки гидроксида лития. Он жадно поглощает из воздуха диоксид углерода CO_2 и превращается в карбонат лития Li_2CO_3 :

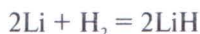


Именно смесь карбоната лития с небольшим количеством нитрида лития обнаружил Гемфри Дэви, вернувшись из Италии. ■

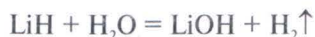
Вода, водород и галогены не дают литию покоя.

С водой литий реагирует менее энергично, чем другие щелочные металлы, — без плавления и вспышки. Но если, например, сделать из него чайную ложку, то в горячем чае она сразу же исчезнет без остатка. Литий реагирует с горячей водой бурно — выделяется водород, который воспламеняется, а сама ложка может даже взорваться!

При нагревании литий взаимодействует и с водородом — получается гидрид лития LiH :



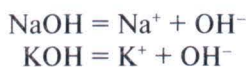
В этой реакции водород ведет себя как окислитель, отнимающий у лития электроны и образующий гидрид-ионы H^- , которые несут отрицательный заряд. Гидрид лития еще чувствительнее к присутствию влаги, чем металлический литий, в воде он тотчас воспламеняется, и происходит взрыв:



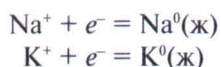
В результате реакции получаются водород и гидроксид лития LiOH . А как чувствует себя литий в среде галогенов? С фтором F_2 литию лучше не соприкасаться — неизбежен взрыв. В атмосфере хлора Cl_2 литий воспламеняется, нередко со взрывом. Попадая в жидкий бром Br_2 , литий плавает на его поверхности и горит ярко-желтым пламенем, обрастая коркой бесцветного бромида лития LiBr . С порошком иода I_2 литий не взаимодействует даже при растирании; для начала реакции смесь надо нагреть. Продукты реакций лития с галогенами — галогениды лития: фторид LiF , хлорид LiCl , бромид LiBr и иодид LiI , — бесцветные кристаллические вещества. ■

Калий и натрий — дети поташа и соды. Еще в глубокой древности человеку были известны карбонаты натрия и калия Na_2CO_3 и K_2CO_3 (сода и поташ) и, конечно же, хлорид натрия NaCl — поваренная соль (галит).

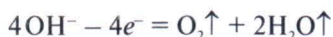
Металлические натрий Na и калий K впервые получили только в 1807 г. Это удалось сделать Гемфри Дэви электролизом расплава гидроксидов натрия и калия в платиновой чашке, служившей одновременно и катодом. Эти гидроксиды в расплаве распадаются на ионы:



Катионы получают от отрицательного электрода (катода) недостающие им электроны и превращаются в металлы, всплывающие на поверхность расплава:

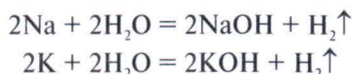


А гидроксид-ионы отдают свои отрицательные заряды графитовому аноду (положительному электроду), погруженному в расплав. При этом они превращаются в кислород и пары воды:



По распространенности в природе натрий и калий занимают среди прочих элементов соответственно шестое и седьмое места. Они присутствуют в виде химических соединений всюду, кроме, пожалуй, атмосферы. Только в воде морей и океанов содержится $1 \cdot 10^{16}$ тонн солей натрия.

И натрий, и калий имеют серебристо-белый цвет, но натрий, когда он тщательно очищен, приобретает розоватую окраску. С водой натрий и калий бурно реагируют, выделяя значительное количество теплоты. От этого они плавятся и воспламеняются:

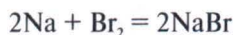


Капелька расплавленного натрия или калия «бегает» по поверхности воды, ее подталкивает выделяющийся водород. Если к воде добавить несколько капель бесцветного спиртового раствора индикатора фенолфталеина, за бегающей капелькой потянется малиново-красный шлейф, свидетельствующий о появлении в воде растворенного гидроксида натрия или калия. Такая капелька, прилипая к краю сосуда, с треском взрывается.

Химическая активность калия и натрия очень высока. На воздухе серебристо-белая поверхность металлов быстро тускнеет из-за образования нескольких соединений с разным содержанием кислорода.

Расплавленные металлы на воздухе загораются. Их ослепительное пламя окрашено в разные цвета: у натрия — в желтый, а у калия — в слабый сине-фиолетовый. В атмосфере озона O_3 металлы вспыхивают и горят, а также часто взрываются, оставляя твердый продукт реакции в виде темно-красных порошков — озонидов натрия и калия (NaO_3 и KO_3).

Оба металла воспламеняются в атмосфере фтора F_2 со взрывом, а в хлоре Cl_2 горят. Кусочек натрия, брошенный в жидкий бром Br_2 , на удивление спокойно плавает на поверхности этого сильного окислителя, и не думая отдавать ему свои электроны. Взаимодействие натрия с бромом по реакции:



Топливо для ионных двигателей. Легкость превращения атомов цезия в ионы, их большая масса и сравнительно низкая (686°C) температура кипения цезия привлекли внимание конструкторов двигателей для межпланетных космических кораблей.

Принцип действия ионных двигателей состоит в следующем. Из хранилища-бака цезий поступает в испаритель, а затем в ионизатор, где оставляет свои внешние электроны (по одному из каждого атома). Цезий превращается в ионизированный газ, который разгоняется электрическим полем до большой скорости и выбрасывается из ускоряющей камеры в космическое пространство. Тем самым создается тяга двигателя.

Для ионных двигателей требуется очень чистый цезий, без примеси других щелочных металлов, ухудшающих условия ионизации и уменьшающих ресурс двигателя. Ионные двигатели непригодны для взлета ракеты с Земли, их применяют только для маневрирования и полета космического корабля в открытом космосе. Расчеты показывают, что на цезиевом топливе можно проделать путь в сто раз больший, чем на таком же количестве любого другого топлива. ■



Калий в запаянной ампуле.

Облака из цезия. Облака из ионизированного цезия создают на высоте 70—100 километров для удобства передачи секретной военной или промышленной информации. Эти облака отражают радиоволны, как природная ионосфера, а обнаружить их очень трудно, т. к. они служат недолго — только пока передается и принимается сообщение. Подобная система отражения дает возможность использовать радиосвязь всех видов, включая телевизионный диапазон.

Цезиевое ионизированное облако создается с помощью ракеты в конкретном месте, на заданной высоте и в определенное время. При разрыве ракеты цезий превращается в пар и одновременно ионизируется.

Во время вьетнамской войны этим способом передачи секретных сообщений пользовались службы связи армии США. Цезиевые облака «работали» при любых атмосферных условиях, днем и ночью, а возможность перехвата информации была полностью исключена.

Масса цезия, заключенного в контейнере ракеты, составляла 2—10 кг: если требовалась связь в течение двух часов, хватало и 3 кг. Потом при необходимости запускали еще одну ракету, но в новом месте и на другой высоте. ■

Применение цезия.

1 — цезиевый фотоэлемент;
2 — система передачи информации с помощью искусственного облака из ионизированного цезия.

начинается только при нагревании. Кусочки калия лучше в бром не бросать: реакция идет столь бурно, что сосуд может разлететься на части, и экспериментатору в этом случае не поздоровится. С иодом I_2 натрий в обычных условиях не реагирует, а смесь калия и иода при растирании взрывается. ■

«Цветные» имена металлов. Цезий Cs был открыт в 1860 г. немецкими учеными Робертом Бунзеном и Густавом Кирхгофом при помощи спектроскопа. Исследуя сухой остаток, получившийся после выпаривания воды минерального источника, они обнаружили в спектре две неизвестные голубые линии. Так появился повод назвать новый элемент цезием: слово *caesius* у древних римлян означало «голубой цвет неба».

Год спустя Бунзен и Кирхгоф, изучая спектр одной из солей калия, увидели в нем две новые линии, лежащие в самой дальней, красной части спектра. Ученые назвали новый элемент рубидием Rb (от *lat.* *rubidus* — «темно-красный»).

Металлический рубидий впервые выделил Бунзен в 1863 г. восстановлением одной из его солей углеродом. А металлический цезий удалось получить только в 1882 г. шведскому химику Карлу Сеттербергу электролизом расплава цианида цезия $CsCN$ в аппарате, наполненном азотом (чтобы защитить расплавленный цезий от кислорода воздуха).

По распространенности на Земле рубидий занимает 17 место среди всех элементов, его содержание в земной коре составляет 0,03%. Это немало: почти столько же на Земле и азота. Цезий находится только на 42 месте, но зато, в отличие от рубидия, у него есть собственные минералы.

Рубидий — рассеянный элемент, постоянный спутник калия во всех его минералах, и разделить эти два элемента — одна из самых сложных аналитических и технологических задач.

Если цезий встречается в природе только в виде стабильного изотопа с массовым числом 133 (цезий-133), то рубидий состоит из смеси изотопов с массовыми числами 85 и 87. Это стабильный изотоп рубидий-85 и радиоактивный изотоп рубидий-87 (период полураспада $6 \cdot 10^6$ лет). При радиоактивном распаде рубидий-87 превращается в стронций-87, выбрасыва-



вая β -частицы (электроны). В результате распада радиоактивных изотопов калия и рубидия выделяется очень много теплоты. Считается, что тепловое излучение нашей планеты в космос на 3/4 обеспечивается четырьмя элементами — калием, рубидием, ураном и торием. ■

Защита — керосин. Серебристо-белый металлический рубидий мягкий, как воск; золотистый цезий еще более мягок. Температура плавления рубидия 39°C , цезия — 29°C . Оба металла тяжелее воды. Пары рубидия и цезия окрашены в интенсивный зеленовато-синий цвет, который можно наблюдать только в вакууме, т. к. в воздухе они загораются со взрывом.

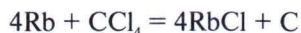
Твердые рубидий и цезий на воздухе мгновенно окисляются с воспламенением, а цезий — даже со взрывом, образуя белые мелкокристаллические пероксиды (Rb_2O_2 и Cs_2O_2) и надпероксиды (RbO_2 и CsO_2). Поэтому их хранят под слоем обезвоженного керосина или вазелинового масла.

Любое соприкосновение этих металлов с воздухом опасно для экспериментатора, поэтому манипулировать с ними приходится тоже под «защитой» упомянутых жидкостей.

Химики, изучавшие рубидий и цезий, еще в 1885 г. сообщили об одном их опасном свойстве. Когда эти металлы пытались защитить от окисления, помещая в сосуды с диоксидом углерода CO_2 (который, как известно, не поддерживает горения), то сосуды разнесло на куски, а всю лабораторию засыпало сажей. Оказалось, что оба металла восстанавливают CO_2 до углерода, а сами окисляются, превращаясь в надпероксиды RbO_2 и CsO_2 .

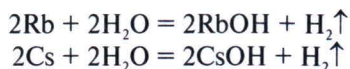
При этом выделяется много теплоты, так что реакция идет очень бурно...

Бунзен, получив металлический рубидий, решил сохранить его под слоем обезвоженного тетрахлорида углерода CCl_4 , но потерпел неудачу. Как только в специальной камере с сухим азотом первый кусочек металла был опущен в склянку с CCl_4 , произошел взрыв, и камера внутри вся почернела от выделившегося углерода:



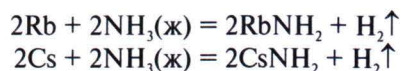
Цезий реагирует с CCl_4 еще более энергично. ■

Рубидий, цезий, вода и аммиак. Даже небольшие кусочки рубидия и цезия (размером с горошину) не следует бросать в воду: металлы взаимодействуют с ней активнее, чем с кислородом воздуха. Даже при контакте со льдом при температуре -50°C происходит их воспламенение, а выделяющийся водород вспыхивает и горит красно-фиолетовым пламенем. Уравнения реакций мало что скажут о реальной опасности их проведения:



Зато в жидкий аммиак NH_3 при температуре -33°C кусочки рубидия и цезия можно бросать без опасений: оба металла ведут себя спокойно и образуют растворы синего цвета, обладающие электронной проводимостью.

При хранении эти растворы постепенно обесцвечиваются в результате образования амидов рубидия и цезия RbNH_2 и CsNH_2 . При этом еще выделяется водород:



Щелочной элемент франций Fr химики долго искали в минералах других щелочных металлов, в солевой воде Мертвого моря, в табачном пепле и даже в грибах. Английский химик Джон Крэнстон — первооткрыватель протактиния Pa , в 1918 г. первым обнаружил новый щелочной элемент в продуктах радиоактивного распада актиния Ac .

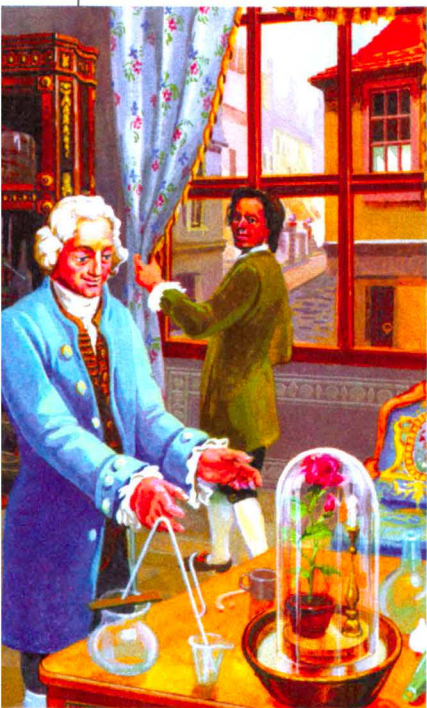
В 1938 г. ученица Марии Склодовской-Кюри француженка Маргерит Пере подтвердила наблюдения Крэнстона. Актиний-228 действительно испускает α -частицы (ядра атомов гелия) и превращается в элемент номер 87.

В 1939 г. Пере официально объявила о своем открытии, а через семь лет предложила назвать новый элемент в честь своей родины. Франций Fr оказался последним химическим элементом, найденным в природе.

На Земле чрезвычайно мало франция — во всей земной коре не более 500 г. Это короткоживущий радиоактивный элемент, его период полураспада лишь 22 минуты.

Щелочной металл франций в обычных условиях жидкий и похож на ртуть, только с желтоватым оттенком. Он плавится при 19°C , по химическим свойствам похож на цезий, но еще более опасен в обращении, т.к. на воздухе немедленно взрывается.

Маргерит Пере начала работать лаборанткой у Марии Кюри в 1929 г., когда ей было всего 20 лет. В обычных резиновых перчатках она выполняла различные химические операции с высокорadioактивными веществами, повторяя опыты своей наставницы. Открытию франция предшествовали тысячи экспериментов. После этого Пере заболела; у нее появились признаки радиодермита, кожной болезни, которая вскоре распространилась и на костную ткань. Врачи категорически запретили Маргерит работу с радиоактивными веществами, и она уехала в деревушку на Лазурном берегу Средиземного моря. Там в небольшом домике она прожила до 1975 г. и скончалась в возрасте 66 лет. ■



Опыт Джозефа Пристли с цветком и свечой показал, что растения на свету поглощают углекислый газ и выделяют кислород.

Интересно, что при содержании в атмосфере менее 15% кислорода горение становится невозможным. Наоборот, если бы кислорода стало больше 30%, первый же удар молнии сжег бы на Земле все, что способно гореть.

На долю кислорода приходится примерно половина массы земной коры (47,4%). В состав атмосферы входит около 78% азота и 21% кислорода (по объему), очень немного инертных газов, диоксида углерода и паров воды.

Если кислород — первый по распространенности на Земле элемент, то почему же он был открыт сравнительно поздно, в конце XVIII в.? Причину следует искать в том, что этот бесцветный газ не обладает запахом и не проявляет себя каким-либо заметным образом при обычных условиях. ■

ВЕЗДЕСУЩИЙ НЕМЕТАЛЛ КИСЛОРОД

Хотя кислород — один из самых распространенных химических элементов, его открытие пришлось лишь на конец XVIII в. Установить состав и природу этого вещества никак не удавалось, хотя люди, сами того не зная, постоянно использовали кислород, разжигая костры или освещая горящими свечами свои жилища.

Кислород поддерживает дыхание и горение, без него невозможна жизнь. 300 лет назад химики считали, что этот элемент «порождает кислоты» (отсюда идет его русское название — «кислород»). Французский химик Антуан-Лоран Лавуазье (1743—1794) первым использовал латинское название *oxxygenium* — «кислотообразующий».

Считается, что около 4 млрд лет назад атмосфера Земли состояла из азота N_2 , диоксида углерода CO_2 и водорода H_2 . Кислород стал составной частью газовой оболочки нашей планеты значительно позднее — после появления в морской воде сине-зеленых водорослей, которые усваивали водород из воды и углерод из растворенного в ней диоксида углерода в ходе особого рода фотосинтеза.

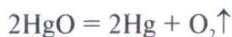
Этот процесс сопровождался выделением кислорода. Постепенно его содержание в атмосфере достигло 21% (по объему), и, несмотря на все печки, автомобили и множество дышащих кислородом живых существ, состав воздуха практически не менялся. ■

Как был открыт кислород? В 1772 г. шведский химик Карл Шееле сумел получить кислород разными способами:

- взаимодействием диоксида марганца MnO_2 с серной H_2SO_4 , ортофосфорной H_3PO_4 или мышьяковой H_3AsO_4 кислотами:



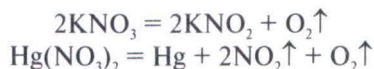
- термическим разложением оксида ртути HgO :



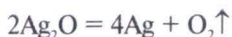
- или карбоната серебра Ag_2CO_3 :



- или нитрата калия KNO_3 и нитрата ртути $Hg(NO_3)_2$:



- или оксида серебра Ag_2O :



Эти опыты были описаны ученым в книге «Химический трактат о воздухе и огне». А сам кислород Шееле назвал «огненным воздухом», посредством которого поддерживается циркуляция крови у животных и соков у растений. Он отметил, что если внести зажженную свечу под колокол, наполненный «огненным воздухом» и поставленный в воду, то «весь воздух будет потреблен, и вода будет подниматься, пока свеча не погаснет».

Независимо от Шееле кислород был открыт английским естествоиспытателем Джозефом Пристли. Этот ученый так описывал свой опыт: «Первого августа 1774 года я попытался извлечь воздух из ртутной окалины и нашел, что воздух легко может быть изгнан из нее посредством линзы. Этот воздух не поглощался водой. Каково же было мое удивление, когда я обнаружил, что свеча горит в этом воздухе необычайно ярким пламенем. Тщетно пытался я найти объяснение этому явлению».

Пристли не смог до конца понять результаты своих опытов, а сейчас, наверное, каждый школьник может объяснить, что под действием тепла (линза фокусировала солнечные лучи) порошок оксида ртути HgO («ртутная окалина») разлагался на газообразный кислород O_2 и металлическую ртуть Hg . Образование кислорода наблюдалось и при термическом разложении красно-оранжевого свинцового сурика Pb_3O_4 :

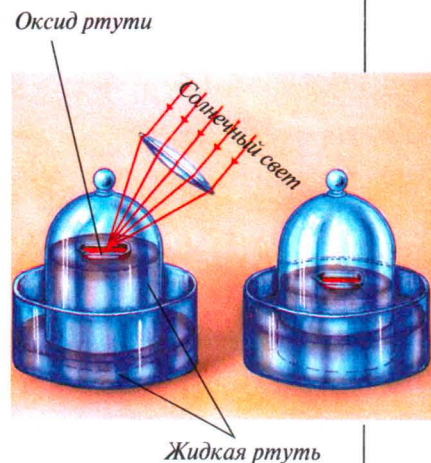


Опыты Шееле были выполнены раньше, но сведения о них опубликованы позже первых сообщений о новом газе, полученном Пристли из оксида ртути HgO . Но ни тот, ни другой химик до конца не поняли сути своих открытий, т. к. были приверженцами господствовавшей в то время «теории флогистона». Флогистоном считали гипотетическую составную часть веществ, которую они якобы теряют при горении и обжиге. Согласно этой теории, чем больше флогистона содержит данное вещество, тем больше его горючесть. Поэтому нагревание оксида металла с углем, который считался почти чистым «флогистоном», объясняли «возрождением металла» с помощью этого вещества-невидимки. Научное толкование всех наблюдаемых явлений дал французский химик Антуан Лавуазье.

В конце сентября 1774 г. Лавуазье получил от Шееле письмо, в котором тот сообщал, что при нагревании карбоната серебра Ag_2CO_3 получается, кроме углекислого газа CO_2 , еще один газ, в атмосфере которого могут гореть свечи и существовать животные. А уже в октябре того же года Пристли приехал в Париж и рассказал Лавуазье о своих опытах с оксидом ртути HgO . Лавуазье решил последовать примеру английского химика. В своих знаменитых опытах, длившихся 12 дней, он использовал реторту с ртутью. Один конец реторты был соединен с сосудом, также заполненным этим жидким металлом. Выступающий конец трубки реторты был накрыт стеклянным колпаком. Сначала были определены масса ртути и объем воздуха в приборе (в верхней части реторты и под колпаком).

Затем реторту нагревали при температуре $250\text{--}350^\circ\text{C}$, и поверхность ртути покрывалась оранжевыми чешуйками оксида HgO . После окончания опытов было обнаружено, что объем воздуха в приборе уменьшился. Исчезнувший воздух соединился с ртутью Hg , образуя HgO (те самые оранжевые чешуйки). При нагревании оксида при более высокой температуре (около 500°C) снова получалась ртуть и та часть воздуха, которая пошла на первоначальное окисление металла. Исчезающую часть воздуха Пристли и Лавуазье называли «жизненным воздухом».

Кислород O — химический элемент VIA-группы Периодической системы, в которую также входят сера S , селен Se , теллур Te и полоний Po . Порядковый номер кислорода — 8. Он находится во втором периоде и расположен между азотом N и фтором F . Валентных электронов, участвующих в образовании химических связей, у кислорода шесть, но обычно он использует всего два. В общей сложности в атоме кислорода восемь электронов (их число равно порядковому номеру элемента), а занимают они только s - и p -атомные орбитали; электронная формула атома кислорода такова:



Пристли получил кислород из оксида ртути, фокусируя на него солнечный свет с помощью линзы. Лодочку с оксидом ртути он помещал на поверхность жидкой ртути под стеклянным колпаком. Выделяющийся газ (кислород) вытеснял ртуть из-под колпака в чашу.



Агат — минерал состава SiO_2 .

Секрет серебряной отливки.

Серебро, даже расплавленное, с кислородом не взаимодействует. Но при температуре 960 °С расплав серебра жадно поглощает кислород из воздуха: каждый литр жидкого серебра может при этой температуре и обычном атмосферном давлении растворить почти 22 л кислорода. К атмосферному азоту серебро не проявляет никакого интереса: не реагирует с ним и не растворяет его.

А в твердом серебре кислород практически нерастворим. Поэтому при затвердевании расплава растворенный кислород выделяется подчас так бурно, что расплав как бы кипит, разбрызгивая вокруг металл.

Знаменитый итальянский скульптор и золотых дел мастер Бенвенуто Челлини (1500—1571) был хорошо знаком с этим явлением. В 1553 г. он получил заказ от папы римского на отливку большой серебряной скульптуры высотой около метра. Челлини объяснил своему ученику, как надо выполнить эту работу, и уехал во Францию, где с нетерпением ждали золотую статуэтку, изготовленную мастером для короля. Вернувшись, Челлини увидел серебряную отливку в ужасном состоянии, всю в раковинах и трещинах, как будто из нее выдували пузыри. Ученик забыл, с какой скоростью следовало охлаждать расплав и какое вещество надо было добавить к серебру, чтобы уменьшить растворимость кислорода. Состав добавки до сих пор не разгадан: этот секрет Челлини не открыл никому. ■

$1s^2 2s^2 2p^4$. Кислород может отдавать свои электроны только фтору — еще более сильному окислителю, и никому больше! Однако атом фтора способен принять лишь один электрон, т. к. у него имеется единственное «вакантное» место на $2p$ -атомной орбитали. Так происходит образование молекул дифторида кислорода OF_2 .

Образуя связи во всех прочих химических соединениях, атом кислорода отнимает электроны у атомов других элементов. Но сколько? Только два, большего количества электронов кислороду поселить негде — ведь на его внешних атомных орбиталях имеется лишь два свободных места. Получив дополнительные электроны на $2p$ -атомную орбиталь, кислород превращается в оксид-анион O^{2-} . Так что степень окисления атома кислорода в оксидах равна именно $-II$. Теперь становится понятно, почему при образовании связей не используются все шесть валентных электронов.

Как простое вещество кислород существует в «образе» двухатомной молекулы O_2 . Есть у него и трехатомная молекула состава O_3 — это аллотропная модификация кислорода, именуемая озон. Газообразный кислород превращается в голубую жидкость только при температуре -183 °С. При -219 °С он становится твердым светло-голубым веществом. ■

Много ли кислорода на Земле? В земной коре кислорода 55%, причем в горных породах он чаще всего связан с кремнием Si и алюминием Al — элементами, которые по распространенности занимают второе и третье места. Вместе с кислородом они составляют основу минералов — силикатов и алюмосиликатов. А в общей сложности известно более 1400 минералов, содержащих в своем составе кислород!

В водной оболочке Земли (гидросфере) — 86% кислорода, ведь молекула воды H_2O состоит из атомов кислорода и водорода. Растворимость газообразного кислорода в воде невысока: при нормальных условиях в 100 л воды растворяется только 3 л кислорода. Всего в воде океанов и морей около $1 \cdot 10^{13}$ т O_2 , и этим кислородом дышат планктон, рыбы и другие обитатели водной стихии.

Кислород входит в состав почти всех веществ, из которых построена живая природа. Так, например, организм человека примерно на 65% состоит из кислорода. ■

Кислород-окислитель. Кислород O_2 — газ без вкуса, запаха и цвета. Он умеет незаметно для человека «подкрадываться» к простым веществам и крепко заключать их в свои «объятия». Об этом можно узнать по внешним признакам агрессии кислорода: вдруг вспыхнуло пламя, раздался взрыв, посыпались искры, появилась ржавчина или просто вещество исчезло. Кислород образует соединения почти со всеми химическими элементами, кроме гелия He, неона Ne и аргона Ar. Однако в обычных условиях он непосредственно взаимодействует только с белым фосфором P_4 , щелочными и щелочноземельными металлами.

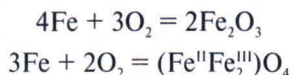
Галогены от хлора Cl_2 до иода I_2 не взаимодействуют с кислородом даже при нагревании. Азот N_2 вступает с ним в реакцию при очень высокой температуре, а сера S, селен Se и теллур Te, его соседи по группе, сгорают в кислороде, если их предварительно поджечь. При этом образуются диоксиды серы, селена и теллура SO_2 , SeO_2 и TeO_2 .

Если нагревать медные стружки на воздухе, то они становятся черными из-за образования оксида меди CuO. Этой реакцией пользуются для удаления примеси кислорода из азота и благородных газов. Цинк Zn и кадмий Cd

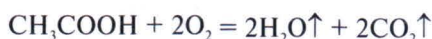
в атмосфере кислорода при нагревании теряют свой серебристо-белый цвет и превращаются в оксиды белого (ZnO) и коричневого (CdO) цвета. В присутствии влаги железо медленно окисляется кислородом воздуха, превращаясь в ржавчину — метагидроксид железа $\text{FeO}(\text{OH})$:



А раскаленная железная проволока горит в кислороде, разбрасывая во все стороны искры. При этом образуются оксид железа (III) Fe_2O_3 и тетраоксид дижелеза (III) — железа (II) $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$:



Даже уксусная кислота загорается в кислороде. Если 80-процентную уксусную кислоту CH_3COOH нагреть в пробирке до кипения, то ее пары можно поджечь спичкой:



Добытчики кислорода. Задолго до получения кислорода из воздуха методом его сжижения и низкотемпературной перегонки химики использовали свойство оксида бария BaO поглощать кислород воздуха при нагревании до 500—600 °C:



При этом образуется пероксид бария — соль очень слабой кислоты пероксида водорода H_2O_2 . Если затем нагревать пероксид бария до температуры 700—800 °C, то кислород отщепляется и BaO_2 переходит в исходный оксид бария BaO :



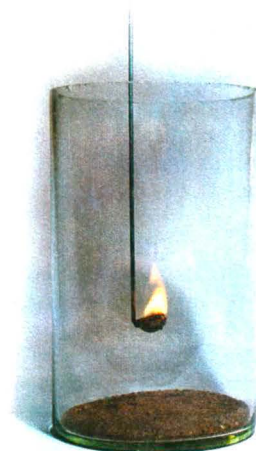
В лабораториях до сих пор используют этот способ, если нет возможности приобрести кислородный баллон. Другой вариант добычи кислорода из воздуха — длительное нагревание металлической ртути до 300—400 °C, которое приводит к образованию оксида ртути HgO . Это вещество термически неустойчиво и при нагревании выше 400 °C разлагается на ртуть и кислород. ■

Лабораторные источники кислорода. Для получения кислорода в лаборатории часто применяют два вещества, безопасных в обращении, — пероксид водорода H_2O_2 и перманганат калия KMnO_4 . Пероксид водорода в присутствии диоксида марганца MnO_2 тотчас же разлагается на кислород и воду:



При этом диоксид марганца служит только катализатором реакции. Разложение пероксида водорода наблюдается и при его контакте с тканями живого организма, содержащими биологические катализаторы, что позволяет использовать это вещество в виде разбавленных растворов при лечении открытых ран и как кровоостанавливающее средство. Такая обработка травмированной кожи обогащает кровь кислородом и способствует более быстрому заживлению.

Фиолетовые кристаллы KMnO_4 при нагревании выделяют кислород и распадаются на зеленые кристаллы манганата калия K_2MnO_4 и черный аморфный диоксид марганца MnO_2 :



Горение фосфора в цилиндре, наполненном кислородом.



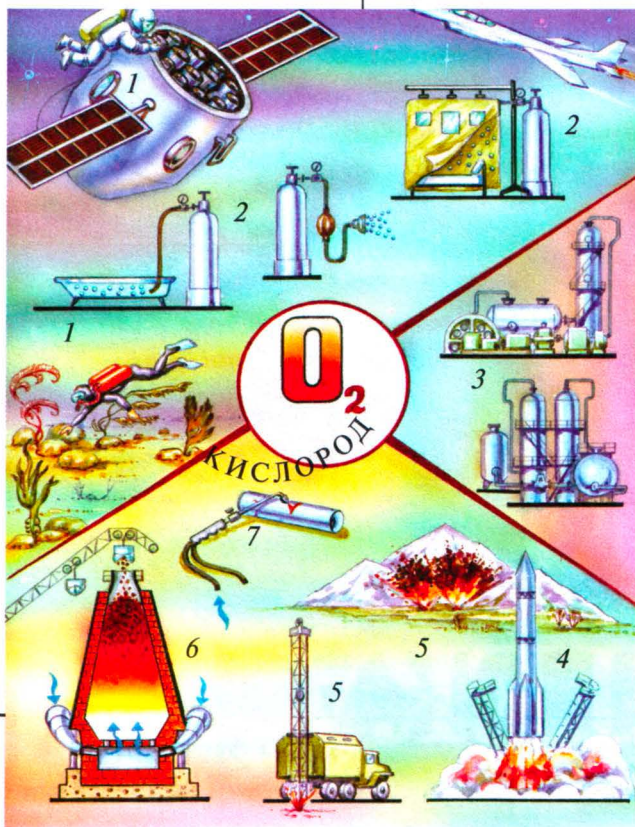
Горный хрусталь — минерал состава SiO_2 .

Однажды Уильям Кларк, химик, работавший в медицинском колледже американского штата Алабама, решил утопить пойманную крысу в первом попавшемся ему на глаза сосуде с силиконовым маслом. Он полностью погрузил ее в жидкость и плотно закрыл сосуд. К его удивлению, крыса не задохнулась, а «дышала» жидкостью почти 6 часов!

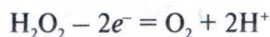
Оказалось, что силиконовое масло предназначалось для какого-то опыта и потому было насыщено кислородом. Это наблюдение, сделанное в 1916 г., послужило толчком к созданию «дыхательной жидкости» и «искусственной крови». ■

Применение кислорода.

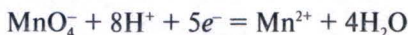
- 1 — дыхательные смеси в космических аппаратах, авиации и при подводных работах;
- 2 — кислородные маски, камеры и кислородные ванны в медицине;
- 3 — химический синтез;
- 4 — окислитель горючего в ракетной технике;
- 5 — взрывные и буровые работы;
- 6 — кислородное дутье в металлургии;
- 7 — сварка и резка металлов.



В кислой среде, созданной серной кислотой H_2SO_4 , пероксид водорода при контакте с KMnO_4 выступает в роли. Пероксидные молекулы H_2O_2 теряют два электрона, превращаясь в молекулы O_2 и два катиона H^+ :



Перманганат-анионы MnO_4^- , забрав эти электроны, тратят их на понижение степени окисления марганца от +VII до +II. Получаются катионы Mn^{2+} :

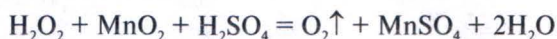


«Беспризорные» протоны H^+ выхватывают из анионов MnO_4^- атомы кислорода, объединяясь с ними в молекулы воды. И вот что получается:



Интересно, что если к H_2O_2 добавить MnO_2 в присутствии серной кислоты, то диоксид марганца уже не ведет себя как катализатор, а становится окислителем. Он отнимает у пероксида водорода два электрона, превращая его в молекулярный кислород.

Диоксид марганца, приняв два электрона и «бесхозные» протоны, оставшиеся от пероксида водорода, превращается в катионы Mn^{2+} и дает жизнь двум молекулам воды:



Виноват кислород. Действие водного раствора аммиака на разные металлы изучали в начале XIX в. многие химики. И однажды было сделано интересное наблюдение. Оказалось, что если в открытом стакане с водным раствором аммиака NH_3 оставить медь Cu в виде стружки, то через несколько часов раствор приобретет голубую окраску, а через сутки станет ярко-синим.

Было над чем задуматься химику, первым заметившему странные превращения! Ведь посинение было неизбежно и не зависело ни от концентрации аммиака, ни от температуры раствора.

А если попробовать избавиться от растворенного в воде воздуха?

Для этого надо прокипятить дистиллированную воду, растворить в ней аммиак, потом внести в этот раствор медные стружки, предварительно промытые разбавленной серной кислотой, и поместить полученную смесь в склянку, плотно закрыв ее пробкой. Целую неделю раствор в склянке будет прозрачным и бесцветным. Значит, действительно, виновник посинения — кислород воздуха!

Как это проверить? Очень просто: надо пропускать воздух через раствор аммиака с медными стружками. Когда пузырьки воздуха проходят через смесь, она тут же синеет. При этом кислород окисляет металлическую медь, которая в присутствии аммиака образует устойчивый комплексный катион тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ярко-синего цвета:



Так был найден способ удаления примеси кислорода из азота, водорода, благородных газов. ■

МИР УГЛЕРОДА

УГЛЕРОД И ЕГО ЗНАМЕНИТЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ

По распространенности на Земле углерод занимает 13-е место, его содержание в земной коре, атмосфере и гидросфере не превышает 0,14%.

Сосредоточен углерод в основном в карбонатах металлов, прежде всего кальция и магния. Углерод — главная составная часть животного и растительного мира. Не существует растений и животных, в организмах которых не было бы тех или иных соединений углерода.

В Периодической системе элементов углерод находится во втором периоде и IVA-группе. Его химический символ С, порядковый номер — 6, атомная масса равна 12,00. Электронная конфигурация атома углерода $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. Отсюда следует, что в химических связях этого элемента с другими атомами могут участвовать четыре электрона, а из трех $2p$ -атомных орбиталей электронами заняты только две. ■

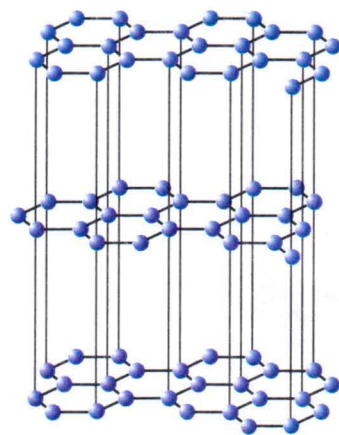
Угли. Углями называют черные или бурые вещества, которые образовались из отмерших остатков растений, накапливающихся в торфяных болотах. Среди углей, извлекаемых из подземных кладовых, различают антрацит, каменный и бурый угли. Первый из них является геологически самым старым углем. Он горит только при сильном токе воздуха и образует совсем небольшое по размеру пламя, т.к. при его горении выделяется мало газов.

Самое большое количество углей образовалось в так называемом пермском периоде (235—285 млн лет назад) — последнем в палеозойской эре. Участвуя в горообразовательном процессе, угольные месторождения обогащались соединениями различных металлов. Во многих углях содержатся примеси ртути Hg, таллия Tl, германия Ge и других элементов.

Чистый углерод встречается в природе в четырех кристаллических формах — в виде графита, алмазов, карбина и фуллерена (C_{60}). ■

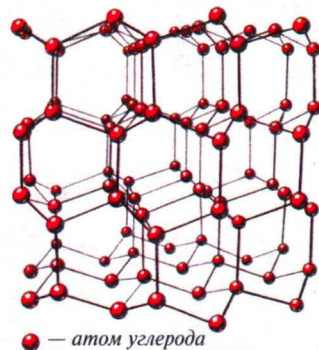
Графит — вещество необычное. Графит известен людям с древних времен. Он образует серо-черные непрозрачные, часто чешуйчатые или землистые массы, похожие на куски засохшей глины. Крупные кристаллы графита встречаются редко. Твердость графита незначительна и по шкале Мооса (минералогической шкале твердости) равна 1. Графит мягок и жирен на ощупь, обладает слабым металлическим блеском. На бумаге он оставляет черту — всем известно, что графит содержат стержни карандашей.

Кристаллическая структура графита.



Атом углерода.

Кто впервые нашел алмаз — неизвестно. В Индии алмазы начали добывать уже 4 тыс. лет назад. Затем они были открыты в Бразилии. Это случилось в 1714 г. Один крестьянин увидел, что дети играют какими-то светлыми камешками. Он показал один из них знакомому ювелиру, и вскоре в Бразилии началась настоящая алмазная лихорадка. ■



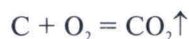
● — атом углерода

Кристаллическая решетка алмаза.

Прекрасны игра цвета и блеск алмаза, но еще замечательнее другие его свойства — твердость и химическая стойкость. Философы древности Тит Лукреций Кар (99—55 до н.э.) и Плиний Старший (23—79 н.э.) считали, что алмаз не только не горит, но и не разбивается ударом молота. Это заблуждение сохранялось и в средние века. Так, в 1476 г. во время войны бургундского герцога Карла Смелого с французским королем Людовиком XI швейцарские наемники, воевавшие на стороне короля, ворвались во время одного из сражений в палатку герцога. Увидев там множество бриллиантов, они решили проверить их подлинность ударами молота. Видя, что бриллианты превращаются в порошок, швейцарцы решили, что все камни фальшивые. На самом деле алмаз хрупок — он не раскалывается, только если давление на него возрастает постепенно. Так, под давлением 60 атм алмаз начинает входить в твердую сталь, как в масло. На алмазы с давних пор смотрели как на чудодейственные камни. Считалось, что у человека, носящего алмаз, не бывает болезней желудка, на него не действует яд, он до глубокой старости сохраняет отличную память и веселое расположение духа. ■



Графит обладает высокой тепло- и электропроводностью. В пламени газовой горелки он сгорает, хотя и с трудом, превращаясь в диоксид углерода CO_2 :



После сгорания природного графита остается до 20% золы.

Структура графита своеобразна. Он состоит из слоев атомов углерода, похожих на пчелиные соты. В каждом слое атомы связаны прочными ковалентными связями, а между слоями существует более слабое взаимодействие типа межмолекулярного.

При температуре 3750°C и под давлением 120 атм графит начинает плавиться, образуя жидкость черного цвета и полимерного строения. Кислоты в обычных условиях на графит не действуют, не реагирует он и с растворами либо расплавами гидроксидов щелочных элементов. Смесь азотной кислоты HNO_3 с хлоратом калия KClO_3 или дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагревании превращает графит в бензолгексакарбоновую кислоту состава $\text{C}_6(\text{COOH})_6$, которую иначе называют меллитовой, или графитовой, кислотой. Она образует бесцветные кристаллы с температурой плавления 280°C , растворимые в воде. ■

Царь самоцветов. Существует еще одна модификация углерода, в чистом состоянии бесцветная и прозрачная, сильно преломляющая свет, а в химические реакции вступающая с трудом. Это алмаз.

Кристаллы алмазов построены из тетраэдрически расположенных атомов углерода, надежно связанных между собой прочными ковалентными связями. После огранки и шлифовки алмазы превращаются в дорогостоящие бриллианты.

В обычных условиях алмаз может существовать неограниченно долго, однако в вакууме при температуре выше 1000°C в присутствии следов кислорода алмаз быстро, не плавясь, рассыпается и переходит в графит.

Название «алмаз» произошло от греческого слова «адамас» — «неодолимый», «несокрушимый». Алмазы известны людям уже около 5000 лет.

Первые сведения об этих драгоценных камнях пришли из Индии. В Европу алмазы попали в VI—V вв. до н.э. На Руси слово «алмаз» впервые встречается в книге тверского купца Афанасия Никитина «Хождение за три моря».

Никитин первым из европейцев совершил путешествие в Индию.

Кристаллы алмаза могут быть не только бесцветными, но и окрашенными (без потери прозрачности) в разные цвета — желтый, фиолетовый, бледно-голубой, светло-зеленый, коричневый. Встречаются и черные разновидности алмазов.

Алмаз очень тверд и изнosoустойчив. Более твердых веществ в природе не найдено. Но одновременно алмаз хрупок, его можно расколоть и истереть в порошок в стальной ступке. На алмаз не действуют ни кислоты, ни водные растворы и расплавы гидроксидов щелочных элементов; алмаз не смачивается водой. На воздухе он сгорает только при температуре 800°C и выше, превращаясь в диоксид углерода CO_2 .

Русский писатель Александр Иванович Куприн писал, что алмаз «...это свет солнца, сгустившийся в земле и охлажденный временем... он играет всеми цветами, но сам остается прозрачным, точно капля воды». ■

*Золотой крест, украшенный бриллиантами.
XVII в., Оружейная палата.*

НЕФТЬ И ПРИРОДНЫЙ ГАЗ

Нашей планете около пяти миллиардов лет. Вначале она, вероятно, была раскаленным газовым шаром. Со временем в результате конденсации газов возникли металлы, камень, а потом и вода. Некоторое количество газов окружало Землю, образуя ее первоначальную атмосферу. Прошло несколько миллиардов лет, а планета была мертва. А около 3,5 млрд лет назад на Земле появились простейшие формы жизни.

В те далекие времена атмосфера не содержала чистого кислорода, но в ней было много диоксида углерода. Растения, как и теперь, строили из него и из влаги, находящейся в почве, сложные соединения углерода, выделяя при этом свободный кислород. Так постепенно образовалась современная атмосфера, содержащая много O_2 и очень мало CO_2 .

Соединения углерода, которые накапливались в растениях, подвергались превращениям под влиянием бактерий. Из отмерших растений получались торф и уголь. Движение земной коры, с которым связано образование гор, также способствовало появлению угля, т.к. при этом в недрах планеты повышались давление и температура. По остаткам в современных образцах угля можно получить ясное представление о растительном и животном мире древнейших времен.

Природный газ и нефть возникли на дне огромных озер и болот, где росло необычайно много водорослей и обитало множество животных. Погибая, они без доступа воздуха и под влиянием бактерий превращались в гниющий ил. В недрах земли на большой глубине остатки растений и животных (органические остатки) подвергались аналогичному процессу (сложному биохимическому разложению и постепенному образованию природного газа и нефти).

Газ не всегда выходит на поверхность. Сдавленный со всех сторон горными породами, он ищет новый «дом»: начинает просачиваться через соседние пласты и заполнять их пустоты и поры. По мере накопления газа его давление повышается и он оттесняет из пород грунтовые воды, заполняя все больший и больший объем. Так образуется естественное скопление газа, называемое газовой залежью. Кроме месторождений, содержащих только природный газ, в земной коре встречаются нефтегазовые месторождения, в которых газ находится вместе с нефтью.

В каменноугольных месторождениях встречается взрывоопасный рудничный газ. Он образуется при медленном разложении каменного угля под землей и затрудняет добычу этого полезного ископаемого. Встречаются газы, растворенные в подземных водах.

Бегающие по поверхности болот огоньки — также результат самовозгорания природного газа, образовавшегося на дне из-за гниения растительных остатков без доступа воздуха. Такой газ называют болотным. ■

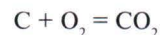
Цепочка из атомов. Что же такое природный газ? Известно, что все вещества состоят из атомов. Молекулы простых веществ содержат одинаковые атомы — например, водород, кислород и азот (H_2 , O_2 , N_2). Молекулы сложных веществ включают атомы различных химических

«Светильный газ» на дому.

Если поджечь тонкую сухую палочку — лучину, то она сгорит, дымя и коптя, но никакого горючего газа при этом не получится.

Можно поступить иначе — поместить лучину в пробирку, закрыть ее пробкой с трубкой и подогреть на сильном огне. Через несколько секунд палочка начнет темнеть, на дне пробирки появится густая смола, а через трубочку будет выходить газ. В этом можно убедиться, если поднести к трубке зажженную спичку, — газ вспыхнет синим пламенем. В чем же дело?

При сгорании лучины на открытом воздухе происходит реакция полного окисления углерода кислородом:



при этом образуется диоксид углерода, а дым и копать — это не успевшие сгореть частички углерода. При нагревании лучины в закрытой пробирке без доступа воздуха происходит частичное окисление углерода и разложение сложных молекул клетчатки древесного волокна. В результате получаются смола и «светильный газ», который может гореть. ■

Древнегреческий историк Геродот (V в. до н.э.) сообщал об источниках нефти на территории современных Ирака и Ирана и описывал способы ее добычи. С древних времен нефть была известна и на Кавказе (в Азербайджане). При раскопках близ Керчи нашли амфору — древний сосуд, в котором находилась высохшая нефть. К XVI в. относится сообщение о «горючей воде густе», привезенной из Ухты в Москву при Борисе Годунове.

На протяжении тысячелетий люди познавали тайны нефти. С давних времен ее использовали как топливо, а также в строительстве, военном деле. Египтяне применяли нефть для изготовления особых составов при бальзамировании трупов. Всевозможными нефтяными мазями и снадобьями люди пытались лечить кожные болезни, ревматизм, трахому, проказу, туберкулез. Нефть была грозным оружием в борьбе с врагами. Византийцы выиграли множество боев, используя «греческий огонь» — смесь нефти, серы и смолы, которая продолжает гореть даже на поверхности моря. ■

элементов. Так, молекула воды H_2O состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода.

Самыми сложными природными веществами являются органические соединения, ведущие свое происхождение от углеводородов — соединений атомов углерода C и водорода H . В результате воздействия бактерий, высоких температур и больших давлений сложные молекулы углеводородов в осадочных породах распадаются на более простые.

Самый простой углеводород — метан. Его молекула состоит из одного атома углерода и четырех атомов водорода и имеет формулу CH_4 . Согласно представлениям нидерландского ученого Якобуса-Хенрикуса Вант-Гоффа (1852—1911) и современным данным, пространственная форма молекулы метана изображается в виде тетраэдра, в центре которого располагается атом углерода. Четыре химические связи направлены к четырем углам тетраэдра, где помещается по одному атому водорода. Угол между любой парой связей равен $109^\circ 28'$.

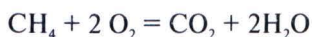
Метан — это газ, который сжимается при очень низкой температуре ($-161,5^\circ C$), а затвердевает только при $-182,5^\circ C$. Поэтому в обычных условиях метан всегда пребывает в газообразном состоянии. Он значительно легче воздуха и в случае утечки в закрытом помещении собирается сначала в верхней его части.

Более сложный углеводород — газ этан. Его молекула состоит из двух атомов углерода и шести атомов водорода — C_2H_6 . Далее идут пропан C_3H_8 и бутан C_4H_{10} . Молекула каждого следующего углеводорода отличается от молекулы предыдущего на группу CH_2 . Количеством и взаимным расположением атомов углерода и водорода в молекуле определяются физические и химические свойства углеводородов. Например, в обычных условиях углеводороды, содержащие до 4 атомов углерода, — газы, от 5 до 15 — жидкости, а имеющие в своем составе свыше 15 атомов углерода — твердые вещества.

Метан является основным компонентом природного газа. Его количество может достигать 99,5%, но обычно колеблется в пределах 85—95%. Природные газы бесцветны, почти в два раза легче воздуха и, как правило, не имеют запаха.

Среди неуглеводородных компонентов в составе природных газов наиболее часто встречаются азот N_2 , диоксид углерода CO_2 , сероводород H_2S , реже водород H_2 и монооксид углерода CO , в значительно меньших количествах — гелий, аргон, неон, ксенон и другие инертные газы.

При полном сгорании природного газа образуются CO_2 и H_2O . Реакция протекает в соответствии с уравнением:



При этом выделяется значительное количество тепла.

Природный газ используют не только как высококачественное топливо. Сотни химических заводов превращают его в ткани, пластмассу, резину, удобрения. Он применяется при выплавке стали, обжиге цемента, в стекольной промышленности.

Природный газ получают из «чисто газовых» месторождений. Газы, которые добывают из скважины попутно с нефтью, называются «попутными» или «жирными». Они содержат 60—80% CH_4 и 20—40% других углеводородов и имеют такую же практическую ценность, что и природный. ■

Что же такое нефть? Нефть представляет собой жидкость, чаще всего коричневую, с зеленоватым или другим оттенком, иногда почти черную и очень редко бесцветную. Нефть легче воды и практически не

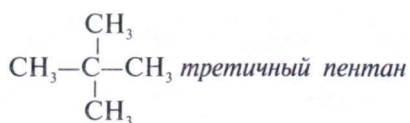
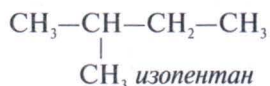
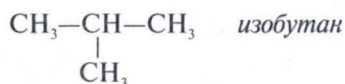
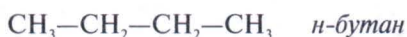
растворима в ней. Плотность нефти изменяется в широких пределах от 0,76 до 0,99 г/см³, чаще всего составляет 0,80—0,87 г/см³. Поэтому при попадании в водоем она практически всегда находится на поверхности воды.

Какие химические элементы включает нефть? Главным является углерод (от 83 до 87%). Второе место занимает водород (12—14%), третье место принадлежит группе таких элементов, как кислород, азот, сера.

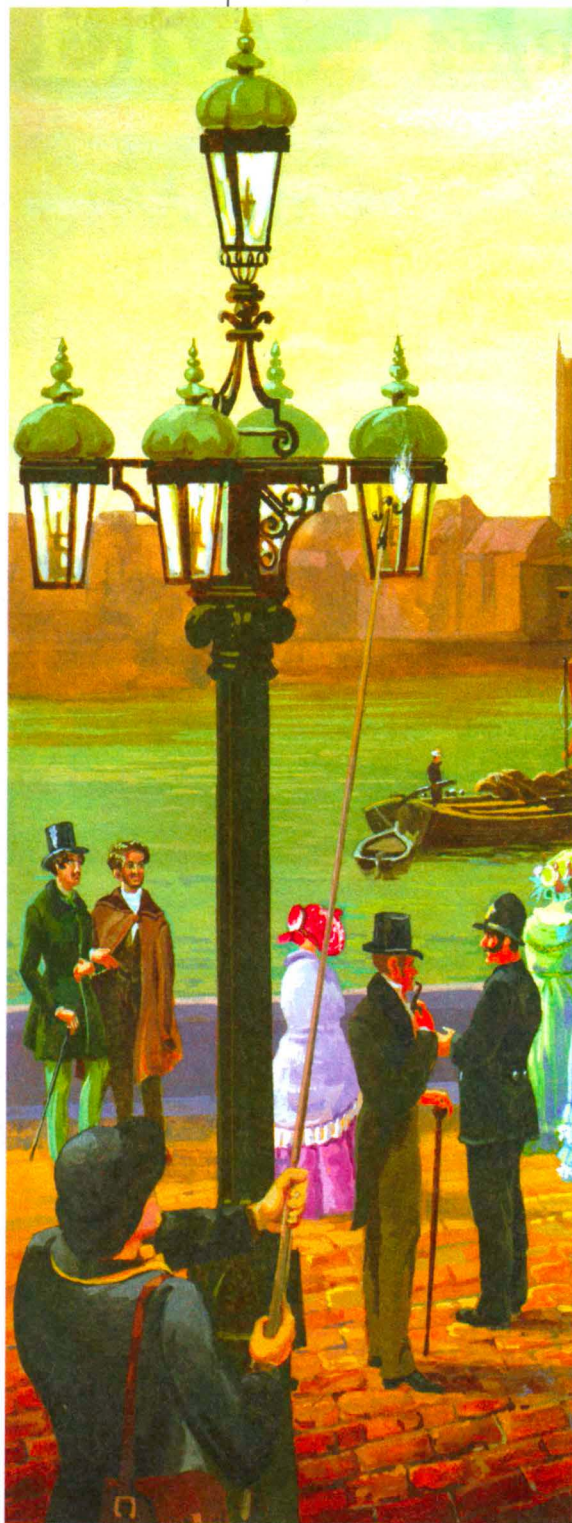
В небольших количествах в нефти встречаются фосфор Р, ванадий V, никель Ni, железо Fe, алюминий Al, кальций Ca, магний Mg, барий Ba, стронций Sr, марганец Mn, хром Cr, кобальт Co, молибден Mo, бор B и другие элементы. В нефти, как и в природных газах, углерод и водород содержатся в виде удивительных соединений — углеводородов, отличающихся разнообразием, изменчивостью состава и строения.

Углеводороды нефти делятся на три большие группы: парафиновые, или насыщенные, нафтеновые и ароматические.

Метан, этан, пропан, бутан, пентан и другие представляют ряд углеводородов, называемых парафинами, или алканами, и имеющих общую формулу C_nH_{2n+2} (n — число атомов углерода). Кроме того, алканы одного и того же состава, начиная с бутана, могут иметь разную структуру — молекулы линейного строения и разветвленные. Это явление называется изомерией, а сами соединения — изомерами. Их количество растет с числом углеродных атомов: у пентана C_5H_{12} — два изомера, у гексана C_6H_{14} — четыре, у октана C_8H_{18} — уже 17, а углеводороды состава $C_{12}H_{26}$ и $C_{13}H_{28}$ имеют более 300 и 800 изомеров соответственно.



Цепочки алканов могут замыкаться, и тогда молекулы образовавшихся углеводородов превращаются в кольца, или циклы. Эту группу углеводородов называют циклоалканами, или насыщенными циклическими, с общей формулой C_nH_{2n} . Циклы могут состоять из трех, четырех, пяти и т.д. атомов углерода.



С начала XIX в. улицы и набережные Лондона начали освещать газовыми фонарями, в которых горела смесь водорода, метана и монооксида углерода — «светильный газ».

Век экологических катастроф человеку необходимо обладать некоторым количеством практических знаний в области химии. К примеру, пленки на поверхности водоема — нефтяная и образованная оксидами железа — по внешнему виду чрезвычайно схожи: золотисто-коричневого цвета, переливаются всеми цветами радуги. Как же их различить?

Если такая пленка после легкого удара палочкой распадется на округлые капли, которые снова быстро сливаются в одно пятно, то это нефть.

А если пленка после удара разобьется на отдельные части с рваным краем, которые будут плавать, не стремясь снова слиться вместе, то это железистая пленка. ■

Химия от А до Я

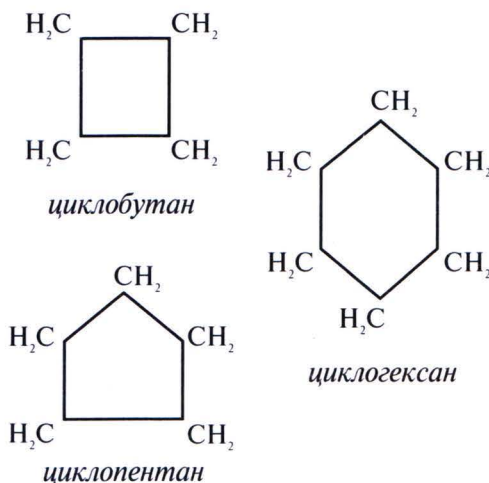
Обратимые химические реакции — реакции, при которых происходит не только превращение реагентов в продукты реакции, но и обратный процесс перехода продуктов в реагенты.

Окислитель — вещество-участник окислительно-восстановительного процесса, принимает электроны и при этом восстанавливается.

Окислительно-восстановительный потенциал Φ — количественная характеристика способности вещества участвовать в окислительно-восстановительном процессе.

Основание — в протонной теории частица (молекула, ион), способная принимать протон в реакции протолиза. При этом в воде появляются гидроксид-ионы OH^- , которые создают щелочную среду раствора.

Например:



Для углеводородов с пяти- и шестичленными кольцами широко применяется общее название «нафтенy», предложенное русским химиком Владимиром Васильевичем Марковниковым (1837—1904). Кроме циклических фрагментов, их молекулы могут иметь еще и боковые цепи, которые начиная с C_4H_8 , также подвергаются изомеризации.

В нефти парафиновые и нафтенy углеводороды составляют значительную часть.

Ароматические углеводороды по строению похожи на нафтенy. Различие между ними заключается в том, что при одинаковом числе атомов углерода ароматические содержат на шесть атомов водорода меньше и между отдельными атомами углерода наряду с одинарными связями имеются и двойные. Общая формула ароматических углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Простейшим представителем этого ряда углеводородов является бензол C_6H_6 .

Ароматические углеводороды нефти также могут содержать один, два и более циклов и соответственно называются моно-, би-, три- и тетрациклическими. Однако этот класс соединений встречается в нефти сравнительно редко. Наконец в отдельных видах «черного золота» могут содержаться нафтенo-ароматические углеводороды.

В зависимости от преобладания углеводородов какого-нибудь одного ряда, нефти могут быть метановыми (парафиновыми), нафтенyвыми (асфальтовыми), ароматическими (бензольными). Всего в нефти к настоящему времени определено около 425 углеводородов, в действительности же их еще больше. Составными частями «черного золота» являются также смолы и асфальтены, химическая природа которых точно не определена. При этом чем тяжелее нефть, тем выше ее плотность и тем больше смол и асфальтенов она содержит. ■

Кровь индустрии. Нефть — это «сгусток энергии»; при сжигании всего лишь 1 мл «черного золота» можно нагреть на 10°C ведро воды. По концентрации энергии в единице объема нефть занимает первое место среди природных веществ. В одной ее капле содержится 900 разных химических соединений, более половины химических элементов таблицы Менделеева.

Тайны необыкновенной жидкости стали раскрывать только в XX столетии. Прежде всего научились выделять из нее высокосортное топливо — бензин, керосин, газойль (дизельное топливо). Эти продукты получают путем перегонки нефти под давлением, близким к атмосферному. «Пого-

ны» нефти (так долгое время называли ее составные части — фракции) с температурой кипения, не превышающей 40—170 °С, называют бензином. Из них перегонкой выделяют фракции, находящие различное практическое применение: в качестве топлива (особенно для двигателей внутреннего сгорания), для производства растворителей и т. д.

Большое значение как горючее для автотракторных двигателей имеют керосин, содержащий фракции, кипящие в пределах 170—300 °С, и газойль (250—360 °С).

Фракции, перегоняющиеся без разложения при более высоких температурах кипения, чем для керосина и газойля, носят название «соляровые масла». Они могут быть различными способами переработаны в бензин. После соляровых масел из нефти отгоняют смазочные масла, а кроме того, из нее выделяют воскообразную смесь твердых парафиновых углеводородов, называемую парафином.

Остаток от перегонки нефти — мазут. Он применяется в больших количествах как жидкое топливо и для приготовления смазочных масел.

Однако использование нефти в качестве топлива не главное. Еще Дмитрий Менделеев понимал, каким прекрасным материалом для различных химических производств она является. Возмущенный хищническим истреблением драгоценных остатков от перегонки нефти, он бросил свою знаменитую фразу: «Нефть — не топливо. Топить можно и ассигнациями». Менделеев считал, что нефть — ценное сырье для изготовления дорогих органических продуктов.

Используя современные технологии, из нефти получают более высококачественный бензин, непредельные и ароматические углеводороды — этилен, пропилен, бутилен, бензол, толуол, ксилол и др. Они применяются для изготовления мыла, стиральных порошков, взрывчатых веществ, растворителей, пластмасс, полиэтиленовой пленки, а значит — игрушек, посуды, различных предметов быта.

Из нефти научились производить синтетический каучук (а значит — резину, растворители, лаки) и синтетические волокна — капрон, лавсан, нейлон. Капроновое волокно в 2,5 раза прочнее натурального шелка. Капроновая нить с сечением 1 мм² выдерживает вес взрослого человека. В медицине пораженную часть кровеносного сосуда заменяют искусственной — из капрона или лавсана. В легкой промышленности из синтетических волокон производят ткани, одежду, белье, ковры. Тяжелые остатки нефти — гудрон и битумы — используются для дорожных и строительных работ. Нефть — это также сырье для добычи серы и редких элементов — стронция, ванадия, урана и др.

Из нефти получают даже продукты питания — искусственные масла, синтетический белок, которым подкармливают животных и птиц. Эксперты Всемирной организации здравоохранения предполагают, что в XXI в. рацион каждого человека на 25—30% будет состоять из заменителей мяса и молока.

Нефть, как уже упоминалось, называют «черным золотом», но такое сравнение снижает ее истинную ценность. В самом деле, без золота можно прожить: в промышленности или приборостроении его можно заменить другими металлами. А без нефти в настоящее время не обходится ни одна страна.

Понадобилось несколько тысяч лет, чтобы человечество научилось рационально использовать нефть и природный газ. И можно не сомневаться, что по мере развития химии и других наук эффективность использования их достижений будет повышаться. ■

Битум и асфальт. Человек не одну сотню лет знаком с природными битумом и асфальтом (смесь битумов с минеральными веществами). Слово «битум» происходит от латинского *bitumen*, «асфальт» — от греческого «асфалтос»; и то и другое означает «горная смола». В древности люди находили битум в природных впадинах, а теперь его получают в основном искусственным путем.

В Древнем Вавилоне битумы считались целебными, да и сейчас встречаются энтузиасты «битумолечения» — применения мазей и микстур из битума. Действительно, битумы хорошие консерванты, но только потому, что они водо- и воздухонепроницаемы. Так что неудивительны находки в асфальтовом озере (месторождении битума) в Калифорнии ствола дерева, возраст которого составляет 25 тыс. лет, останков доисторических животных и растений, причем все это сохранилось так, будто лежит всего лишь несколько недель!

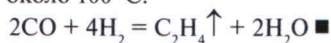
Битумы отлично сцепляются с любой поверхностью, на которую их наносят. Интересно, что с древнейших времен битум использовали как клей (например, для крепления деталей статуй). За 3 тыс. лет бирюзовые глаза изваяния царя Навуходоносора, приклеенные битумом, почти полностью разрушились, а долговечный «клей» сохранился! Асфальт также широко использовался в древности. Его применяли для покрытия дорог и укрепления берегов своих рек Тигра и Евфрата в Вавилоне, устройства подводных тоннелей. А в Пакистане находится самое древнее в мире асфальтовое сооружение — бассейн, облицованный асфальтом, вблизи остатков города Мохенджо-Даро. Этому бассейну свыше 5 тыс. лет.

Теперь основные потребители битума и асфальта — строители шоссе и дорог. Битум используют главным образом там, где требуется защита от влаги — гидроизоляция: на кровлях домов, в водонепроницаемых покрытиях подвалов и цоколей, при изготовлении мастики для укладки линолеума, паркета и т. д. ■

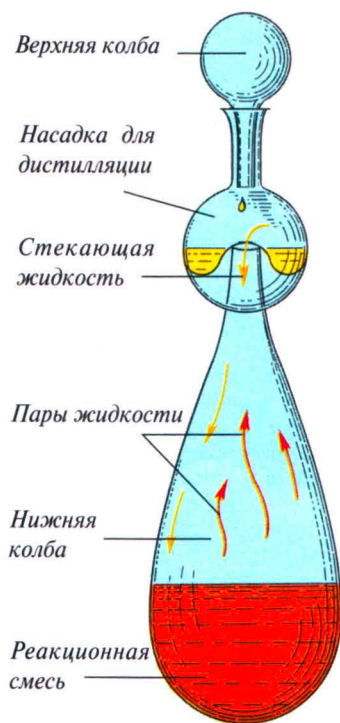
Как был открыт этилен.

Немецкий химик, врач и изобретатель Иоганн-Иоахим Бехер в 1666 г. проводил опыты с серной кислотой H_2SO_4 . Во время одного из них он вместо того, чтобы добавить к нагретой серной кислоте еще одну ее порцию, по рассеянности долил этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Бехер увидел, что раствор сильно вспенился с выделением неизвестного газа, похожего на метан CH_4 . Но в отличие от последнего он горел коптящим пламенем и обладал слабым чесночным запахом. Бехер установил, что полученный газ химически более активен, чем метан.

В 1908 г. русский химик Егор Орлов получил этилен при пропускании смеси монооксида углерода CO и водорода над никель-палладиевым катализатором при температуре около 100°C :



«Масло голландских химиков» — дихлорэтан химики XVIII в. получали и очищали с помощью аппарата для обратной перегонки.



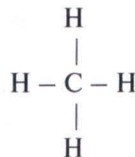
ЭТИЛЕН И АЦЕТИЛЕН

Число органических соединений, включающих атомы углерода, гораздо больше, чем неорганических (они обычно не содержат атомы этого элемента): миллионы против сотен тысяч. Причина этого в том, что атомы углерода, соединяясь друг с другом и с атомами других элементов, могут образовывать разнообразные цепи или кольца.

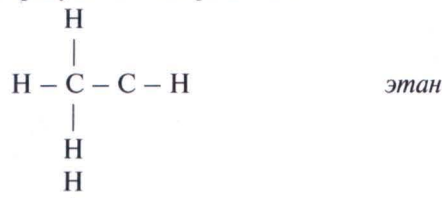
Описать такие молекулы оказалось делом непростым.

Недостаточно дать формулу соединения, ведь атомы в молекуле могут быть связаны по-разному. Поэтому химики-органики используют структурные формулы, которые изобрел в 1859 г. немецкий химик Фридрих-Август Кекуле. Он первым соединил линиями символы атомов элементов, входящих в состав молекулы, в соответствии с тем, как они соединены в реальности. Кекуле использовал идею шотландского химика Арчибалда-Скотта Купера (1831—1892) обозначать химическую связь черточкой. Стройную теорию химического строения, которой пользуются до сих пор, создал в 1861 г. наш соотечественник Александр Михайлович Бутлеров. ■

Связь одинарная, двойная, тройная. Самое простое соединение углерода с водородом — это метан CH_4 :

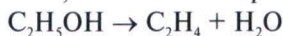


Два атома углерода можно соединить одной связью, а также двумя или тремя. Каждый атом углерода образует по четыре связи:



Добавляя к этим молекулам дополнительные атомы углерода и других элементов, можно получать все новые молекулы. ■

Этилен из спирта, ацетилен вместо калия. Этилен существует в природе: в светильном и коксовом газе — несколько процентов, а в некоторых газах нефтепереработки — до 20%. Впрочем, химики научились получать это вещество достаточно давно. В 1666 г. немецкий химик и врач Иоганн-Иоахим Бехер (1635—1682) наблюдал выделение горючего газа при действии серной кислоты H_2SO_4 на винный (этиловый) спирт — этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Без сомнения, это был газообразный этилен:

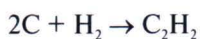


Этилен возглавляет ряд алкенов — ненасыщенных органических соединений с двойной связью. Его современное название — этен.

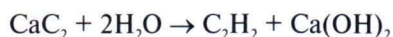
Ацетилен был открыт гораздо позже. В 1836 г. англичанин Эдмунд Дэви, которому, видимо, не давали покоя лавры его знаменитого родственника, одного из основателей электрохимии Гемфри Дэви, попытался своим способом выделить металлический калий. Но получил он карбид калия K_2C_2 , который при действии воды выделил ацетилен C_2H_2 :



Эдмунд Дэви сообщил в Королевское общество, что открытый им «двууглеродистый водород прекрасно подойдет для целей искусственного освещения, если только его удастся экономично получать». Современное название дал ацетилену французский химик Марселен Бертло в 1860 г. Оно происходит от латинского слова *acetum* — «уксус» и греческого «иле» — «вещество». Двумя годами позже Бертло синтезировал ацетилен из угля и водорода:



Одновременно немецкий химик Фридрих Велер получил это вещество из открытого им карбида кальция CaC_2 :

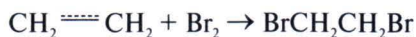


Кратные связи активнее. Образование двойной связи вызывает в молекуле некоторое напряжение. Такая связь значительно активнее простой. Поэтому в отличие от предельных углеводородов (содержащих только одинарные связи) этилен — очень реакционноспособное химическое соединение. Еще более активна тройная связь. Проявляют высокую химическую активность и другие соединения, в которых есть кратные связи, — производные этилена и ацетилена.

Химические реагенты атакуют молекулы таких соединений именно в месте расположения кратной связи. Особенно склонны производные этилена и ацетилена к реакциям присоединения. ■

У истоков органического синтеза. При разрыве двойной связи этилена к его молекуле может присоединиться много разнообразных частиц, поэтому он — родоначальник целой семьи важнейших органических соединений.

Обнаружить кратные связи в молекулах органических соединений несложно: они легко реагируют с галогенами, например обесцвечивают бромную воду в результате образования дибромэтана $BrCH_2CH_2Br$:

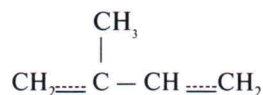


Подобная реакция с хлором, протекающая в органическом растворителе, приводит к образованию дихлорэтана $ClCH_2CH_2Cl$.

Он служит исходным веществом для получения винилхлорида CH_2CHCl , который затем превращают в поливинилхлорид, и этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$, применяемого в качестве антифриза — незамерзающей жидкости, наполняющей системы охлаждения автомобильных двигателей. Этиленгликоль образуется и при действии на этилен сильного окислителя, например перманганата калия $KMnO_4$. Уже при $-30^\circ C$ этилен присоединяет хлороводород HCl , образуя хлорэтан CH_3CH_2Cl :



Двойные связи и цвет. В молекуле органического вещества может быть несколько кратных связей. Двойные связи, чередующиеся с одинарными, называют сопряженными. Такие связи присутствуют, например, в молекуле изопрена:



Соединения такого рода более устойчивы. За счет двойных связей они могут объединяться в более крупные молекулы, подобно тому как из этилена получается полиэтилен. В растениях содержится немало веществ, образованных из нескольких молекул изопрена. Они называются «терпенами» — впервые их обнаружили в терпентинном масле (скипидаре).

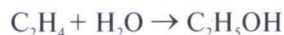
Один из самых важных терпенов — каротин, чья молекула «составлена» из 8 молекул изопрена. Большое количество сопряженных связей придает каротину красный цвет. Именно каротину обязаны оранжевым или желтым оттенком морковь, сливочное масло и яичный желток.

Окраска человеческой кожи тоже зависит от количества растворенного в подкожном жире каротина: чем его больше, тем она желтее. Похожие на каротин вещества придают красный цвет помидорам и вареным ракам. ■



К концу XIX в. широкое распространение получили очень яркие ацетиленовые лампы. Их использовали в качестве светильников на маяках, указывающих путь кораблям.

Это вещество используют при производстве тетраэтилсвинца $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, который раньше добавляли в бензин для улучшения его свойств. Этилен может присоединить воду, и тогда получится этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:



Реакция идет в присутствии катализатора — серной или ортофосфорной кислоты. Именно на этот процесс в разных странах расходуется от 20 до 40% этилена. Примерно такое же количество идет на производство полиэтилена, т.к. этилен обладает важной способностью реагировать сам с собой:



образуя «бесконечные» цепочки, которые, переплетаясь, дают хорошо знакомый полимерный материал.

В небольших количествах этилен применяют и в чистом виде: если в воздухе содержится около 0,1% этого вещества, фрукты и овощи (особенно лимоны, помидоры и виноград) очень быстро созревают. Иногда этилен используют для общего наркоза при хирургических операциях. ■

Горючий газ из печи. В конце 80-х гг. XIX столетия американские предприниматели Дж. Морхэрд и Т.Л. Уилсон основали фирму, занимавшуюся выплавкой металлов. Специальные печи обкладывали пластинами кокса и известняка, которые быстро разрушались, и их выбрасывали на свалку. Местные мальчишки развлекались, наблюдая, как при попадании воды эти обломки выделяют какой-то газ. Однажды Уилсон обнаружил, что этот газ прекрасно горит. Это произошло в 1892 г. В то же время французский химик Анри Муассан (1852—1907) исследовал, как ведут себя различные неорганические соединения при высоких температурах.

При нагревании угля и оксида кальция CaO в электрической дуговой печи ученый получил карбид кальция CaC_2 :



Нетрудно догадаться, что тот же продукт получался в печах Морхэрда и Уилсона.

Способ производства карбида кальция и ацетилена был быстро освоен промышленностью (к началу XX в. — в 12 странах). Сначала ацетилен применяли для освещения. Но электричество потеснило его, хотя и сейчас путь судам кое-где указывают необычайно яркие ацетиленовые маяки.

В 1901 г. была изобретена кислородно-ацетиленовая горелка, и ацетилен стали использовать для резки и сварки металлов. В этой сфере деятельности данный газ до сих пор вне конкуренции. Грубая электросварка не может сравниться с газовой, когда нужно выполнить тонкую работу.

По сравнению с любым углеводородным пламенем ацетиленовое — самое горячее: до 3000°C . Заменяя кислород другим окислителем, например оксидом диазота N_2O , температуру горения ацетилена можно повысить еще на 500 градусов.

Но это неоспоримое достоинство ацетилена порождает и много проблем. Данное вещество может распадаться со взрывом и «гореть» даже в отсутствие окислителей. Поэтому повышать его давление выше 2,5 атм опасно. Сжатый ацетилен не хранят в чистом виде, а растворяют его в ацетоне, да еще заполняют баллон какой-нибудь пористой массой, например древесным углем. ■

КАРБЮРИРОВАННЫЙ ВОДОРОД — БЕНЗОЛ

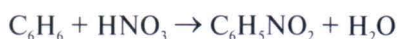
Выдающийся английский физик и химик Майкл Фарадей (1791—1867) обладал способностью неожиданно находить новое в объектах, казалось бы, давно изученных и даже обыденных.

В 1825 г., занявшись исследованием жидкого остатка светильного газа, он сумел выделить новое вещество, в котором на один атом водорода приходился один атом углерода. Фарадей изучил физические и некоторые химические свойства подвижной бесцветной жидкости со своеобразным запахом, которую он назвал «карбюрированный водород».

Бензойная смола — бензойная кислота — бензол. Еще в XVI в. при сухой перегонке бензойной смолы научились получать бесцветные кристаллы бензойной кислоты. В 1832 г. немецкие химики Фридрих Велер и Юстус Либих установили формулу этого вещества: C_6H_5COOH . В 1833 г. профессор Берлинского университета Эйльхард Мичерлих при разложении бензойной кислоты получил то же самое вещество, которое ранее обнаружил Майкл Фарадей:



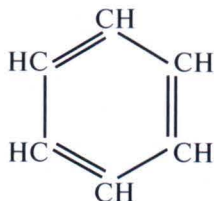
и дал ему название «бензол». Это вещество оказалось химически малоактивным, тем не менее Мичерлиху удалось получить многие его соединения. Например, действием концентрированной (так называемой «дымящей») азотной кислоты на бензол он синтезировал нитробензол $C_6H_5NO_2$:



Производные бензола, многие из которых имели приятный запах, получили название «ароматические соединения». Дальнейшие исследования показали, что из бензола можно синтезировать и не очень ароматные вещества. Но, несмотря на это, название «ароматические» сохранилось, и сейчас его относят ко всем родственным бензолу соединениям. ■

Вещество без формулы. В 1861 г. русский химик Александр Михайлович Бутлеров (1828—1886), обобщив все известное к тому времени об органических соединениях, предложил наиболее полную теорию их химического строения. В отличие от большинства соединений ароматические производные никак не укладывались в ее рамки.

Лишь спустя четыре года немецкий химик-органик Фридрих-Август Кекуле (1829—1896) сумел применить теорию Бутлерова и к ним. Он предложил циклическую структурную формулу бензола с чередующимися двойными и одинарными связями:



Майкл Фарадей.

Открытие Фарадея. В 1814 г. в Лондоне появилось газовое освещение. В специальных горелках уличных фонарей сжигали светильный газ — смесь водорода и метана, полученную из каменного угля при нагревании его без доступа воздуха. Светильный газ хранили в железных баллонах под давлением. В летние ночи освещение было ярким, а зимой в сильные холода по какой-то причине тускло. Газ не давал яркого света. Владельцы газового завода обратились за помощью к химику Майклу Фарадею.

Фарадей в 1825 г. установил, что часть светильного газа собирается на дне баллонов в виде прозрачной жидкости состава C_6H_6 . Он назвал ее «карбюрированный водород». Это был хорошо известный теперь бензол. Позднее Фарадей получил его при нагревании китового жира без доступа воздуха. ■

Сон Августа Кекуле. Немецкий химик-органик Фридрих-Август Кекуле долго размышлял над структурой бензола C_6H_6 . Как-то раз он участвовал в качестве свидетеля в судебном процессе по делу об убийстве одной графини. На процессе демонстрировалось ее кольцо в виде двух переплетенных змеек, которое похитил преступник. Эти змейки врезались в память ученого.

Однажды Кекуле долго работал над учебником, затем сел перед камином и задремал. Ему приснился сон: «Атомы углерода и водорода принялись танцевать перед моими глазами... Длинные нити очень часто сближались и свертывались в трубку, напоминая двух змей. Но что это? Одна из них вцепилась в собственный хвост, продолжая насмешливо кружиться перед моими глазами. Я внезапно пробудился и на этот раз провел остаток ночи, чтобы изучить следствие моей гипотезы». Сон оказался в руку.

Кекуле «сцепил» все атомы углерода в шестиугольник с чередующимися двойными и простыми связями. Проведенные впоследствии эксперименты доказали правильность гипотезы Кекуле. ■



Фридрих-Август Кекуле.

Формула Кекуле предполагала равноценность всех шести атомов углерода. Этого невозможно было добиться, располагая атомы углерода в цепочку.

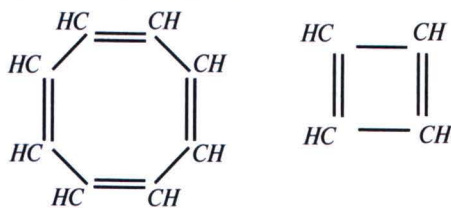
Для проверки своей гипотезы Кекуле получил многочисленные производные бензола. Действительно, все атомы углерода в молекуле вели себя одинаково. Тем не менее такая формула не устраивала химиков-органиков.

Согласно гипотезе Кекуле, присоединение к двум соседним атомам углерода двух заместителей должно привести к получению двух веществ, имеющих одинаковый состав, но разное строение и свойства (изомеров). В одном случае между атомами будет одинарная связь, в другом — двойная.

Однако подобных изомеров никто не нашел. Поэтому в 1892 г. Кекуле предложил дополнительную гипотезу, согласно которой в молекуле бензола двойные связи постоянно меняют свое положение.

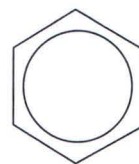
Несмотря на это, химики не могли утверждать, что версия Кекуле является правильной. Подобные двойные связи должны были сделать бензол химически более активным, чем предельные углеводороды с одинарными связями, но этого не наблюдалось: во многих отношениях его молекула вела себя так, будто в ней нет никаких двойных связей. Расстояния между атомами, соединенными двойными и одинарными связями, должны различаться, а они одинаковы.

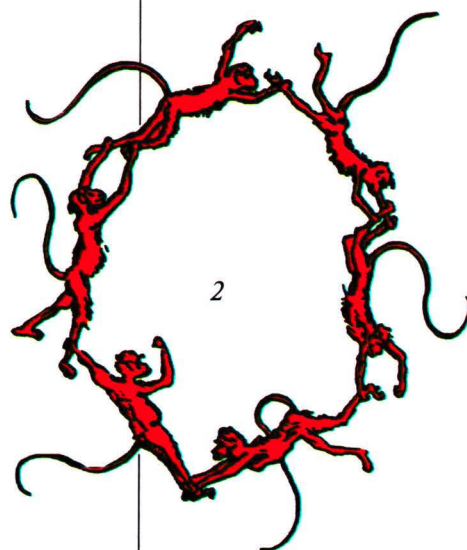
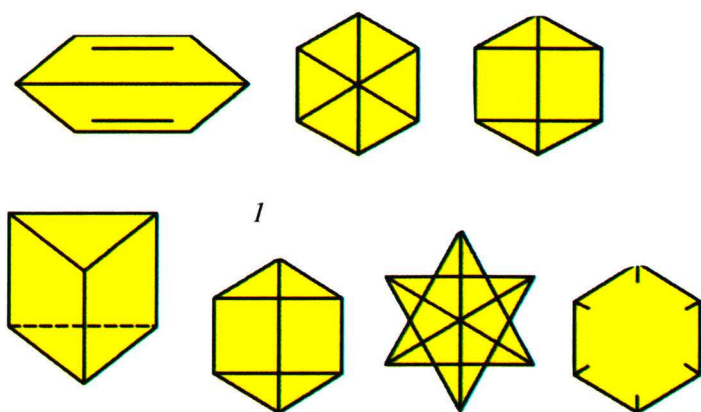
Решить проблему молекулы бензола пытались многие. В 1869 г. немецкий химик-органик Альберт Ладенбург (1842—1911) предложил изображать ее структурную формулу в виде призмы, что, однако, противоречило вполне установленному плоскому строению бензола. В 1871 г. за решение данной проблемы взялся английский физик и химик Джеймс Дьюар (1842—1923). Первым решить загадку бензола сумел профессор Мюнхенского университета Фридрих-Карл-Иоганнес Тиле (1865—1918). В 1899 г. он выдвинул гипотезу, согласно которой атомы углерода в бензольном кольце связаны «полуторными» связями, уступающими в активности двойным или даже одинарным. Правда, она не дает ответа на вопрос, почему так сильно различаются свойства бензола и менее устойчивых циклических углеводородов, молекулы которых состоят из восьми или четырех атомов углерода, соединенных чередующимися одинарными и двойными связями:



Объяснить строение молекулы бензола химики смогли только с появлением современной электронной теории строения вещества. Эта молекула совершенно симметричная и плоская, все связи в ней равноценны. Три электрона каждого атома углерода идут на образование связей с его соседями и атомом водорода, а оставшиеся шесть электронов от шести атомов углерода образуют единую устойчивую замкнутую систему π -связей.

Сейчас строение бензола можно считать установленным, но до сих пор не придумано точное графическое изображение формулы. Нередко для обозначения кратных связей используют круг внутри бензольного кольца:





Но и формулу Кекуле применяют довольно часто. Впрочем, независимо от формы записи химик всегда помнит, что все углерод — углеродные связи в молекуле бензола равноценны и обладают свойствами, не похожими ни на свойства двойных, ни на свойства одинарных связей. ■

Неуловимый прямоугольник. Появление формулы Кекуле для чрезвычайно устойчивой молекулы бензола дало толчок поискам методов синтеза соединений, имеющих сходный состав $(\text{CH})_n$ и строение с чередующимися одинарными и двойными связями: циклобутadiена из четырех и циклооктатетраена из восьми атомов углерода. Самому Кекуле это, однако, не удалось. Лишь в начале XX в. немецкий химик-органик Рихард-Мартин Вильштеттер сумел получить циклооктатетраен, оказавшийся гораздо более неустойчивым, чем бензол. Но циклобутadiен, который должен иметь форму прямоугольника или квадрата, так и не покорился экспериментаторам.

Невозможность получения циклобутadiена, казалось бы, нашла и теоретическое подтверждение. В 1930 г. немецкий физик и химик-теоретик Эрих Хюккель объяснил высокую устойчивость комбинации из шести электронов, характерной для ароматических соединений, на основе современной теории строения вещества. Он рассчитал, что устойчивы лишь те системы с чередующимися двойными и одинарными связями, в которых число электронов равно $4n + 2$ (где n — число атомов углерода в циклической молекуле). Так что циклооктатетраен и еще не полученный циклобутadiен оказались совсем не родственниками бензола. Их выделили в отдельную группу углеводородов-«аннуленов» (от лат. «аннулюс» — «перстень», «кольцо»).

В середине XX в. химики возобновили попытки синтезировать неуловимый прямоугольник. В 1967 г. этому не полученному соединению была посвящена целая книга, написанная американскими исследователями. С этого момента начались еще более активные поиски. Одно за другим появлялись, а затем опровергались сообщения о синтезе циклобутadiена. Сейчас уже можно сказать, что это антиароматическое соединение все же получается на мгновение в процессах, которые используются для синтеза ряда органических веществ. ■

1. Так представляли себе строение бензола различные ученые до открытия Кекуле.

2. Шутливое изображение бензольного кольца в виде стайки обезьян.

Химия от А до Я

Парафин — воскообразная смесь углеводородов, продукт переработки нефти.

Питьевая сода — гидрокарбонат натрия NaHCO_3 .

Полимеры — соединения, молекулы которых состоят из множества повторяющихся фрагментов, такие как полиэтилен $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$, поливинилхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ и др.

Полинг, Лайнус-Карл (1901—1992) — американский физик и химик, автор идеи гибридизации атомных орбиталей при образовании химической связи. Разработал шкалу электроотрицательности химических элементов.

Пристли, Джозеф (1733—1804) — английский химик, открыл кислород.

Протолиз — обменная реакция между веществами-протолитами с передачей протонов от кислоты к основанию.

Протон (p^+) — нуклон, элементарная частица, ядро атома водорода.

СПИРТЫ

Спирты — это большой и важный класс органических соединений, содержащих одну или несколько гидроксильных групп OH, присоединенных к атому углерода.

Душистые эфиры. Многие известные душистые вещества относятся к классу сложных эфиров — производных спиртов и карбоновых кислот. Они широко распространены в природе и дают разнообразные оттенки ароматов — от тропической орхидеи, лаванды, гиацинтов и роз до хорошо знакомых фруктов. Например, бутилацетат и изобутилацетат — уксуснобутиловый и уксусноизобутиловый эфиры — имеют сильный фруктовый запах. Амилацетат и изоамил-ацетат — уксусноамиловый и уксусноизоамиловый эфиры — имеют запах груши, а масляноэтиловый эфир (этилбутират) пахнет ананасом.

Этиловый эфир салициловой кислоты — этилсалицилат, напоминает по запаху масло зеленого барвинка и применяется для духов и одеколонов типа «Шипр». Более изысканный аромат у амилсалицилата — амилового эфира салициловой кислоты: он пахнет орхидеями и поэтому часто применяется в парфюмерных составах. ■

Если в молекуле предельного углеводорода $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ один атом водорода заместить на группу OH, получится одноатомный алифатический (предельный) спирт — например метанол, этанол, пропанол... Спирты бывают также двухатомные («дио́лы»), трехатомные («трио́лы») или вообще многоатомные — когда в состав молекулы входит более одной гидроксильной группы.

«Низшие» спирты с числом атомов углерода в молекуле меньше 12 — жидкости. Температуры их кипения значительно выше, чем у предельных углеводородов (алканов) с такой же молекулярной массой. Например, этан C_2H_6 — газообразное вещество, а этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — жидкость с температурой кипения 78 °С.

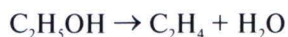
Это объясняется тем, что молекулы спирта не вполне свободны: между ними существует водородная связь. Испарить такую жидкость труднее: на это должна затрачиваться дополнительная энергия. Образованием системы водородных связей между молекулами спирта и воды объясняется и хорошая растворимость низших спиртов в воде.

Каждая молекула спирта объединяет в себе два начала: полярную гидроксильную группу и неполярный алкильный радикал.

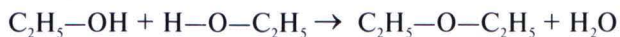
Старинное правило средневековых химиков гласит: «Подобное растворяется в подобном». Так что понятно, почему многие спирты — хорошие растворители как для ионных соединений (например, гидроксидов щелочных металлов), так и для веществ с неполярными молекулами (например, углеводов).

Спирт, в котором гидроксильная группа связана с бензольным кольцом, называется фенолом (карболовой кислотой). Его состав выражается формулой $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. ■

Эфиры простые и сложные. В присутствии концентрированной серной кислоты H_2SO_4 и при нагревании до 180 °С спирты дегидратируются, давая непредельные соединения. Например, из этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ получается этилен:

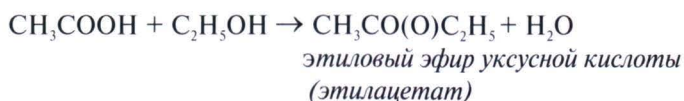


Если же процесс вести при более низкой температуре (140 °С), а этанол взять в избытке, то произойдет межмолекулярная дегидратация (отщепление молекулы воды от двух молекул спирта). В результате образуется диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$, относящийся к классу простых эфиров:



Диэтиловый эфир открыли в 1544 г. Свойства полученной жидкости были удивительны: она очень легко испарялась, ведь температура ее кипения составляет всего лишь 34 °С. Диэтиловый эфир плохо растворяется в воде, но хорошо смешивается с жирами и веществами, входящими в состав оболочек нервных клеток. Вот почему он обладает обезболивающим действием и долгое время использовался для наркоза.

Кроме простых эфиров, существуют и сложные. Они получаются при взаимодействии карбоновых кислот со спиртами:



Катализатором реакции образования сложных эфиров (реакции этерификации) служит серная кислота H_2SO_4 .

В состав природных эфирных масел, обладающих приятным запахом, входят многие сложные эфиры. Некоторые из них получают искусственно. Это «фруктовые эссенции», которые добавляют в продукты питания, чтобы придать им аромат плодов и ягод.

Для защиты поверхности бронзовых статуй применяют различные лаки, в состав которых часто входят полимерные сложные эфиры. Например, полибутилметакрилат получается полимеризацией бутилового эфира метакриловой кислоты, имеющего формулу:



Куст Моисея. Как повествует Библия (Исход, III, 2), пророк Моисей пас овец и однажды увидел, «что терновый куст горит огнем, но... не сгорает». Действительно, среди сирийских песков растет кустарник диптам, который в тех местах до сих пор называют «куст Моисея».

В 1960 г. польские ботаники вырастили это растение в заповеднике, и в один из жарких летних дней оно действительно «загорелось» голубовато-красным пламенем. Примечательно, что само растение оставалось при этом невредимым.

Дальнейшие исследования показали, что диптам выделяет летучие эфирные масла.

В тихую безветренную погоду концентрация летучих эфиров в воздухе вокруг куста резко увеличивается. Под действием прямых солнечных лучей они воспламеняются и быстро сгорают с выделением энергии, в основном в виде света. Вот почему этот кустарник назван «неопалимая купина». ■

Однажды Моисей увидел терновый куст, охваченный огнем. Ученые полагают, что это был диптам, выделяющий эфирные масла. Под действием лучей солнца они загорались.



Александр Михайлович
Бутлеров.

Химия от А до Я

Радиоактивность — способность атомных ядер химических элементов к распаду с переходом одних изотопов химических элементов в другие, чаще всего сопровождается испусканием α , β или γ -излучения.

Растворимость — способность вещества растворяться, измеряется концентрацией насыщенного при данной температуре раствора.

Растворы — однородные жидкие, газообразные или твердые смеси переменного состава.

Резерфорд, Даниел (1749—1819) — английский химик и ботаник, открыл азот.

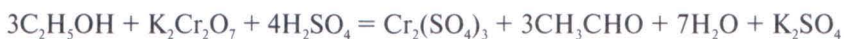
Резерфорд, Эрнест (1871—1937) — английский физик; предложил планетарную модель атома, где положительный заряд и масса находятся в центральной части атома — ядре, вокруг которого вращаются электроны.

Рихтер, Иеремия-Вениамин (1762—1807) — немецкий химик-технолог; первый расположил химические элементы в ряд по возрастанию их атомных масс.

Рубин — драгоценная разновидность минерала корунда, оксида алюминия Al_2O_3 , окрашенная примесями в красный цвет.

Рунге, Фридрих-Фердинанд (1794—1867) — немецкий химик-органик, обнаружил в каменноугольной смоле фенол и анилин.

Спирт — восстановитель. Характерной особенностью спиртов является их восстановительная активность. Например, этанол C_2H_5OH в подкисленном растворе дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ окисляется до уксусного альдегида CH_3CHO :



После завершения реакции раствор становится зеленым за счет катионов хрома (III), входящих в состав сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$.

Подобное изменение окраски используется в криминалистике для определения следов этилового спирта в организме человека.

В лаборатории для получения ацетальдегида (уксусного альдегида) раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в этаноле C_2H_5OH приливают из капельной воронки в колбу с горячей серной кислотой. Образующийся альдегид сразу же отгоняется, т. к. температура его кипения ($20,8^\circ C$) значительно ниже температуры кипения спирта, а дальнейшего окисления альдегида до уксусной кислоты CH_3COOH не происходит. ■

Что такое «масло масляное»? Жиры — это тоже сложные эфиры, только трехатомного спирта — глицерина $C_3H_5(OH)_3$ и высших карбоновых кислот. Намазывая масло на хлеб, человек и не подозревает, что имеет дело с глицериновым эфиром масляной кислоты C_3H_7COOH . Глицериновые эфиры пальмитиновой и стеариновой кислот ($C_{15}H_{31}COOH$ и $C_{17}H_{35}COOH$) входят в состав многих жиров и масел растительного и животного происхождения, а ненасыщенной олеиновой кислоты $C_{17}H_{33}COOH$, в молекуле которой есть двойная связь, — в состав оливкового масла. Наличие двойных связей в этом соединении ответственно за быстрое окисление растительного масла кислородом воздуха.

Однако кратные связи могут быть и полезными. Например, если покрыть какой-либо предмет масляной краской, то спустя некоторое время на его поверхности образуется прочный защитный слой. Он возникает из-за того, что кислород воздуха — это «зачинщик» (или, как говорят химики, инициатор) реакции полимеризации соединений с двойными связями, входящих в состав растворителя — например, олифы. И фактически пленка краски или лака на поверхности изделия — это гигантская макромолекула полимера.

В современных развитых странах почти половина потребляемых продуктов питания — это жиры, и главным образом животные. Именно с этим фактом связывают рост сердечно-сосудистых заболеваний. Там, где по традиции еду готовят на растительном масле, вероятность таких заболеваний невысока. Это объясняется тем, что в растительном масле большое количество ненасыщенных соединений, содержащих непредельные жирные кислоты. Ненасыщенные соединения, в молекулах которых имеются двойные связи, противодействуют окислительным процессам, протекающим в организме и приводящим к старению его сердечно-сосудистой системы.

С другой стороны, в некоторых государствах Азии и Африки на долю жиров приходится менее 10% пищевого рациона, и население этих стран страдает из-за неполноценного в энергетическом отношении питания.

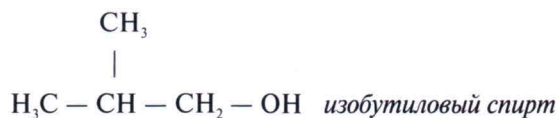
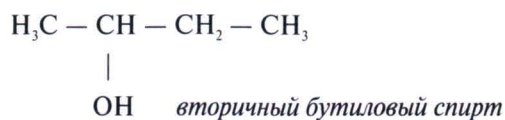
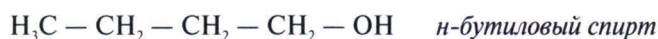
В человеческом организме жиры — а они составляют почти $1/10$ массы тела — образуют своеобразный «склад», откуда черпается энергия, необходимая для жизни и деятельности. Жиры также способствуют пищеварению, смазывая

поверхность пищевода и помогая продвижению по нему пищи. Кроме того, некоторые витамины, например А, D, Е, могут поступать в организм и усваиваться им только в растворенном (но не в воде, а в жирах) виде.

Воски — это сложные эфиры высших одноосновных карбоновых кислот и высших одноатомных спиртов. Например, в состав пчелиного воска входит сложный эфир пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOH$ и мирицилового спирта $C_{31}H_{63}OH$.

А кашалотовый воск, он же спермацет, представляет собой сложный эфир той же кислоты и цетилового спирта $C_{16}H_{33}OH$. ■

Изомеры. Если число атомов углерода в молекуле спирта равно четырем, то говорят о бутиловых спиртах. Оказывается, существует несколько структур для C_4H_9OH :



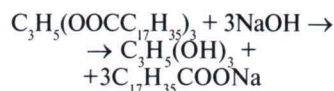
Свойства этих спиртов различаются (например, они кипят при разных температурах). Это явление — когда вещества, имеющие одинаковый состав, ведут себя по-разному — называется «изомерия» (в переводе с греч. — «составленный из одинаковых частей»), а вещества одинакового состава именуют изомерами.

Изомеры были известны достаточно давно. Еще в 1822 г. немецкий химик Фридрих Велер получил серебряную соль изоциановой кислоты $AgNCO$, а годом позже соотечественник и друг Велера Юстус Либих обнаружил, что серебряная соль гремучей кислоты, фульминат серебра $AgCNO$, имеет состав, тождественный составу соли Велера, однако свойства этих соединений резко отличаются.

В течение длительного времени соединения серебра, полученные учеными, были единственными примерами изомерии. По мере накопления экспериментальных данных были обнаружены другие вещества, имеющие одинаковый состав, но разные физико-химические свойства. Все попытки объяснить это интересное явление оказались неудачными. И только спустя почти 40 лет явление изомерии было теоретически обосновано и объяснено русским химиком-органиком Александром Михайловичем Бутлеровым. ■

Спирты, жиры и стирка.

Если жиры долгое время кипятить в водном растворе щелочи — гидроксида калия KOH или натрия $NaOH$, то пойдет процесс омыления, в результате которого образуются глицерин и мыла — соли калия или натрия соответствующей карбоновой кислоты. Например:



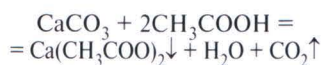
Процесс омыления был известен с древнейших времен, когда животные жиры кипятили в воде с добавлением древесной золы, содержащей карбонат калия (поташ) K_2CO_3 .

Образующиеся при омылении жиров стеарат-анионы объединяют в себе два начала: с одной стороны, группа COO^- обладает «сродством» к воде (химики говорят, что она гидрофильна, т. е. способна смачиваться водой). А длинная углеводородная цепь обладает «сродством» к жирным загрязнениям, другими словами, она гидрофобна. Углеводородные концы карбоксилат-ионов перемещаются к жирному пятну, проникают в него и окружают со всех сторон.

Так образуется мицелла (от лат. *micra* — «крошечка»), которая легко удаляется при промывании ткани водой. ■

Уксусную кислоту на рубеже XVII—XVIII вв. в России называли «кислой влажностью» или «древесной кислотой». Добывали ее при сухой перегонке древесины лиственных пород, прежде всего березы. Полученный продукт отстаивался, смола и деготь садились на дно, а сверху оставался темно-бурый раствор — смесь уксусной кислоты, метилового (древесного) спирта CH_3OH , ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, воды и других веществ.

Чтобы отделить уксусную кислоту, к этой жидкости добавляли мел (карбонат кальция CaCO_3) и осаждали «пригорело-древесную соль», или «древесно-кислую соду», — ацетат кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:



Потом отцеженный от раствора ацетат кальция разлагали серной кислотой:



а выделившуюся уксусную кислоту отделяли перегонкой. «Древесный укус есть не что иное, как кислота, произведенная от сгущения дыма и газов, отделяющихся от дерева при жжении угля» — так определяли уксусную кислоту русские химики в начале XIX в. Совсем другие способы получения концентрированной уксусной кислоты существовали у аптекарей-алхимиков средневековья: для перегонки они использовали перебродившее вино. ■

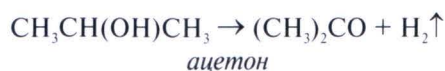
Строение альдегидов:

1 — функциональная группа альдегидов;
2 — ацетальдегид.

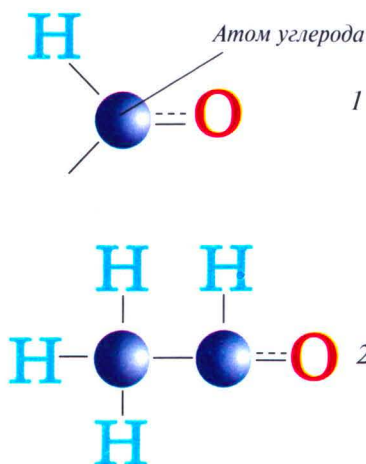
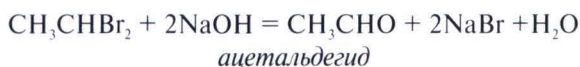
АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны — два важных класса органических соединений, в молекулах которых имеется карбонильная группа CO . В молекулах альдегидов $\text{R}-\text{CHO}$ эта группа соединена с одним атомом водорода и органическим радикалом R . В молекулах кетонов с атомом углерода карбонильной группы CO связаны два радикала R и R' : $\text{RC}(\text{O})\text{R}'$, где $\text{R} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{R}' - \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, и химическая активность кетонов меньше, чем у «родственников» — альдегидов. Так как атом углерода в карбонильной группе связан еще с двумя атомами, то свойства получившихся соединений сильно отличаются от карбониллов — комплексных соединений с монооксидом углерода CO .

Латинское название «альдегид» означает «спирт, лишенный водорода». И действительно, уксусный альдегид (ацетальдегид) CH_3CHO отличается по составу от этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на два атома водорода. Для кетонов — закономерность такая же, но отличие будет в составе кетона и соответствующего вторичного спирта. Один из самых известных кетонов — ацетон — как раз и получают дегидрированием изопропилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$:



Альдегиды и кетоны получают также окислением спиртов. Из первичных спиртов образуются альдегиды, а из вторичных — кетоны. Эти соединения образуются также при действии раствора гидроксида натрия NaOH на дигалогенидные производные углеводородов, у которых атомы галогена находятся у одного и того же атома углерода:



Наиболее известные альдегиды — это формальдегид (муравьиный альдегид) HCHO и ацетальдегид (уксусный альдегид) CH_3CHO .

Формальдегид представляет собой газ с резким запахом, раздражающий слизистые оболочки глаз, носа и рта. Причина подобного воздействия заключается в том, что формальдегид образует соединения с белками, входящими в состав различных тканей организма. При этом мышцы и ткани становятся твердыми, как дерево.

Но это еще не все. Формальдегид также убивает микробы. Вот почему 40-процентный раствор этого вещества в воде — формалин — применяют для консервирования тканей и органов, а иногда и целых организмов. Неудивительно, что в зоологических и анатомических музеях, кунсткамерах иногда ощущается специфический запах формалина.

Известно, что дешевую мебель изготавливают из древесно-стружечных плит с применением искусственной смолы, содержащей формальдегид. В помещениях, обставленных новыми гарнитурами, нередко ощущается неприятный запах, вызывающий даже слезотечение. Муравьиный альдегид тяжелее воздуха, поэтому он постепенно скапливается в нижней части комнаты, над полом, и от неприятных и раздражающих запахов страдают прежде всего дети.

Формальдегид HCHO получают, в некоторых случаях, окислением метанола CH_3OH в присутствии катализатора при 600°C :



либо окислением метана CH_4 при повышенном давлении и 450°C :



Формальдегид HCHO полимеризуется, давая параформальдегид — соединение, содержащее длинные цепочки полимерных молекул:

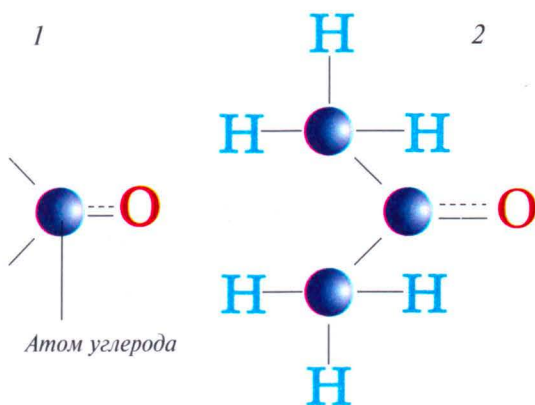


Его гораздо легче перевозить и хранить, чем летучий HCHO . При нагревании параформальдегида снова образуется его «младший брат» — формальдегид.

При взаимодействии аммиака NH_3 и параформальдегида получается гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Другое название этого соединения — уротропин. Спрессованный уротропин известен как бездымное твердое горючее (твердый спирт). Это вещество с различными добавками применяется в медицине и в производстве пластмасс.

Выделяющийся при окислении этанола ацетальдегид CH_3CHO — легкокипящая жидкость с характерным запахом прелых яблок. Если полученный продукт обработать серной кислотой H_2SO_4 (достаточно одной капли!), то образуется циклический полимер, состоящий из трех молекул альдегида, в которых двойная связь углерод—кислород «раскрылась» и возникла возможность для объединения получившихся частиц в более сложные.

За счет этого температура кипения паральдегида (так называют это соединение) значительно выше, чем у исходного ацетальдегида, и составляет 124°C . Паральдегид гораздо удобнее перевозить и хранить, чем летучий ацетальдегид. При необходимости из паральдегида можно получить «спрятанный» ацетальдегид и использовать его для синтеза различных химических соединений. ■



Строение кетонов:
1 — функциональная группа кетонов;
2 — ацетон.



Алхимический опыт.
Вверху: «царя» (селитру) поджаривают в реторте.
Внизу: опыт не удался, крышка отскочила, и вместо царя из реторты выскакивают две свиньи и индюк. С рисунка из книги Иоанна-Исаака Голанда «Собрание разных достоверных химических книг».



Карл-Вильгельм Шееле.

Шееле и принц Пруссии.

Постепенно имя молодого химика Шееле стало известно не только в Упсале, но и в Стокгольме — столице Швеции.

В 1774 г. Швецию посетил принц Пруссский. Будущий монарх почтил своим присутствием университет в Упсале. На приеме в актовом зале именитый гость произнес:

— Я вполне удовлетворен тем, что здесь увидел. Особенно хороша ваша библиотека, она поистине одна из самых больших в Европе. Но я хотел бы просить вас продемонстрировать мне некоторые химические опыты. Могу ли я рассчитывать на это?

— Пойтаемся, Ваше Высочество, — ответил Торнберн Бергман, известный химик. — Надеюсь, господин Шееле удовлетворит вашу просьбу!

Шееле, стоявший в глубине зала, побледнел. Демонстрировать опыты перед такой аудиторией?.. Принц смотрел на Шееле в ожидании. Карл вышел вперед и поклонился.

— Ваше желание вполне выполнимо, однако мы для этого не совсем готовы. Если Ваше Высочество сможет подождать полчаса, думаю, мы сумеем подготовиться к проведению опыта.

— Тем лучше, господин Шееле. Я хочу взглянуть и на приготовления. Не возражаете?

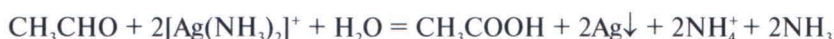
Эти высокопоставленные особы не знают меры. Шееле поджал губы и сухо ответил:

— К вашим услугам, Ваше Высочество.

Все направились в лабораторию. Шееле показал принцу интересные опыты, и тот засыпал его вопросами. Шееле давал объяснения, не подавая вида, что понял по вопросам высокого гостя его невежество... ■

Атаки на карбонил. Карбонильная группа CO, входящая в состав и альдегидов, и кетонов, «отвечает» за реакционную способность этих соединений. Альдегиды и кетоны могут присоединять водород H₂. При этом из альдегидов образуются первичные спирты, а из кетонов — вторичные. Данные реакции обратны реакциям получения этих соединений из спиртов.

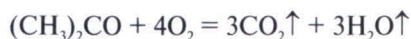
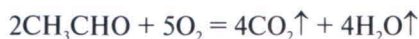
Все альдегиды — восстановители. Например, в реакции «серебряного зеркала» альдегид, восстанавливая серебро в виде блестящего тонкого слоя, покрывающего стенки сосуда, превращается в карбоновую кислоту. Так, ацетальдегид CH₃CHO взаимодействует с катионом диамминсеребра [Ag(NH₃)₂]⁺ с выделением металлического серебра Ag, образованием уксусной кислоты CH₃COOH и катионов аммония NH₄⁺:



Что произойдет, если нагреть в пробирке раствор формальдегида HCHO с пероксидом водорода H₂O₂, а затем внести в выделяющиеся пары увлажненную синюю лакмусовую бумажку? Спустя некоторое время она покраснеет. Изменение цвета индикатора связано с тем, что пероксид водорода окисляет формальдегид до муравьиной кислоты HCOOH, которая в водном растворе подвергается обратимому протолитизу с образованием катионов оксония H₃O⁺ и формиат-ионов HCOO⁻:



И альдегиды, и кетоны воспламеняются и горят на воздухе, образуя диоксид углерода CO₂ и воду:



«Острое масло» Шееле. В 1779 г. шведский химик и аптекарь Карл-Вильгельм Шееле получил новое вещество, которое впоследствии назвали глицерином.

Чтобы исследовать свойства глицерина, Шееле решил освободить его от примеси воды: добавив водоотнимающее вещество, химик стал перегонять эту вязкую бесцветную жидкость. Поручив своему помощнику следить за перегонкой глицерина, Шееле отлучился из лаборатории... Когда он вернулся, помощника не было на месте, а в комнате стоял столь резкий запах, что у Шееле из глаз хлынули слезы... Так было получено еще одно новое вещество — акролеин CH₂=CHCHO, альдегид акриловой (этиленкарбоновой) кислоты, отвечающей формуле CH₂=CHCOOH.

Реакция образования акролеина (в переводе с *греч.* — «острое масло») связана с отрывом двух молекул воды от глицерина.

Акролеин — бесцветная легкокипящая жидкость, пары которой раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей и обладают токсическим действием. Образование ничтожных количеств акролеина — причина неприятного запаха подгоревшего масла. ■

БЕЛКИ И САХАРА

Какие вещества являются главными для живого организма? На первом месте стоит вода: в растениях ее содержится до 95%, в теле человека — 60–65%. А половина всего остального приходится на белки. Это природные полимеры, играющие важнейшую роль в жизнедеятельности любого живого существа.

«Кирпичики» белков — аминокислоты. Белки построены из остатков аминокислот. Что же это за странные вещества, соединяющие свойства органических оснований — аминов и карбоновых кислот? В состав аминокислоты обязательно входит аминогруппа (NH_2) и карбоксильная группа (COOH).

Эти функциональные группы могут присоединяться к углеродной цепочке или кольцу по-разному, но наиболее важными являются аминокислоты, в которых аминогруппа находится рядом с карбоксильной.

Аминокислоты мало похожи на породившие их кислоты и основания. Они лучше растворимы в воде, чем в органических растворителях, легко кристаллизуются, имеют большую плотность и очень высокие (для органических веществ) температуры плавления и разложения. В неорганическом мире такими свойствами обладают ионные соединения.

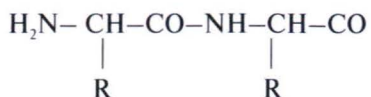
Аминогруппа проявляет основные свойства: она, подобно аммиаку, способна присоединить катион водорода. А карбоксильная группа кислотная: она легко отдает протон. Но ведь в аминокислоте эти две группы расположены рядом.

Вот почему в твердом состоянии и даже в растворе большинство аминокислот находится в виде цвиттер-иона (в переводе с нем. — «двойной ион»):



В кислотной среде этот ион присоединяет протон к группе $-\text{COO}^-$, а в щелочной с протоном расстается группа $-\text{NH}_3^+$. Но карбоксильная группа все же немного слабее связывает протон, чем аминогруппа, поэтому водные растворы аминокислот имеют слабокислотную среду. ■

Как построены белки. Аминокислоты способны соединяться друг с другом, отщепляя молекулы воды. Получаемые при этом связи $-\text{CO}-\text{NH}-$ называют пептидными, а образующиеся цепочки — полипептидными:



Подобным образом могут соединяться сотни и даже тысячи аминокислот, образуя полимеры — белки. В этом процессе участвуют около 30 аминокислот, но число комбинаций, которые они могут образовывать, практически бесконечно (так с помощью трех десятков букв написано неисчислимое количество книг, не похожих одна на другую). Каждый белок имеет неповторимую цепочку из остатков аминокислот. ■

Трижды первый. На рубеже XIX и XX вв. врачи установили, что причиной развития тяжелейшей болезни — сахарного диабета — является нехватка какого-то вещества, вырабатываемого поджелудочной железой (а точнее, островками из особых клеток). Это еще не открытое вещество, являющееся одним из гормонов (регуляторов биохимических процессов), называли инсулином (от лат. *insula* — «островок»).

Лишь в 1921 г. канадские медики Фредерик-Грант Бантинг и Джон-Джеймс-Ричард Маклеод получили первый препарат инсулина и убедились в его лечебном действии. Инсулин — первый гормон, для которого была установлена белковая природа. Он стал первым белком, первичная структура которого была расшифрована и который удалось синтезировать в лаборатории.

Работа Бантинга и Маклеода была отмечена Нобелевской премией (1923 г.). Такую же премию за определение точного порядка аминокислот в инсулине и еще нескольких белках получил в 1958 г. английский химик Фредерик Сенгер. А уже через пять лет немецкие биохимики во главе с Хельмутом Цаном провели синтез искусственного инсулина.

Инсулин установил еще один рекорд. Это самый чистый белок из получаемых в промышленном масштабе: содержание инсулина в готовом продукте составляет 95%. Мировое производство инсулина — около двух тонн в год. Практически все это количество идет на помощь больным, страдающим диабетом. ■

До изобретения бумаги китайцы делали записи на панцирях черепах, костях животных, а позднее на бамбуковых дощечках и на шелке. Дощечки с дырочками связывали шнурком — таковы первые китайские книги. Читать эти тяжелые фолианты было трудно. Сохранились рассказы о древнекитайском мыслителе, которого в путешествиях по стране сопровождали десятки повозок с подобными бамбуковыми книгами. От всех этих трудностей избавились в самом начале II в., когда был изобретен совершенно новый материал для письма. Китайский ученый Цай Лунь, обобщив опыт многих безвестных мастеров, разработал способ изготовления бумаги. Древесную кору, коноплю, тряпье долго варили в чанах. Полученную волокнистую массу выкладывали на четырехугольную сетку, чтобы стекла вода. Образовавшиеся рыхлые и влажные листы просушивали, прокатывали, пропитывали клеем, и они превращались в тонкую, прочную и легкую бумагу. Этот материал, удобный и дешевый, быстро заменил бамбук и шелк. Искусство изготовления бумаги позднее было позаимствовано другими народами. Через 500 лет бумагу стали делать в Корее, через 700 лет — в Японии. В Европе первые бумагоделательные заводы появились в XII в., а в Америке — только в XVII в. ■

«Четыре измерения» белков. Структура белков определяется не только последовательностью соединения различных аминокислот в полипептидных цепях, но и расположением последних. В нашем трехмерном пространстве белки имеют четыре порядка организации своей структуры. Одно из наиболее детально изученных белковых веществ — гемоглобин. Положение каждого из 10 тыс. составляющих его атомов сейчас точно установлено.

Первый порядок, или первичная структура, — это сама полипептидная цепь с определенной последовательностью аминокислотных остатков. Однако она не является прямой или зигзагообразной, а закручена в спираль, витки которой удерживаются водородными связями или с помощью других типов взаимодействия. Так образуется вторичная структура белка, которая может быть и складчатой.

На этом формирование структуры белка не заканчивается. Спирали складываются или закручиваются наподобие клубков. Это третичная структура. В гемоглобине четыре таких клубка объединены в одну более крупную частицу (четвертичная структура).

Все уровни структуры, а значит, и свойства белков определяются первичной структурой. Замена всего лишь одного аминокислотного остатка из трехсот в молекуле гемоглобина резко меняет его форму и свойства. Гемоглобин перестает переносить кислород, вызывая одну из разновидностей анемии — серьезного заболевания крови.

Макромолекулы белков не обязательно являются шарообразными. Часто встречаются и нитевидные частицы. Именно такую форму имеют, например, молекулы белка, вызывающего свертывание крови, — фибрина. При кровотечении организм дает команду синтезировать его в больших количествах. Пронизывая жидкость своими нитями, молекулы фибрина заставляют кровь густеть, а затем превращают ее в твердую корочку. ■

Зачем нужны белки. Белки не зря называют еще и протеинами (от *греч.* «протос» — «первый»). Роль их огромна. Эти вещества — строительный материал живых организмов. Они являются составной частью оболочек и содержимого клеток. Без белков невозможен рост растений, животных и человека. Это самая заметная функция белков, но лишь одна из многих.

Химические реакции, протекающие в клетках, — каталитические. А катализаторами служат специальные белковые молекулы — ферменты, каждый из которых регулирует одну реакцию. Воздействуя на ферменты, организм может виртуозно управлять любыми химическими процессами, протекающими внутри него.

Уникальная способность живого организма защищать себя от болезней — иммунитет — тоже напрямую связана с белками. Особые белки — антитела — напоминают стражей порядка, держащих наготове наручники для преступников: они атакуют попадающие в организм бактерии и склеивают их. Если «непрошенные гости» слишком быстро размножаются, антитела могут потерпеть временное поражение, но обычно они не сдаются и рано или поздно одерживают победу.

А другие белки — антитоксины — нейтрализуют яды, которые успели выделить вредные бактерии. Борьбой с вирусами также занимается специальный белок — интерферон.

Белки могут запасать энергию. Особенно это важно для рождения новой жизни — энергия белков обеспечивает развитие растущего организма. Сохранения белковых молекул, находящихся в мышцах, позволяют живым

существам двигаться. Белки-гормоны являются регуляторами многих внутренних процессов. Деятельность органов чувств тоже связана с белками. При недостатке жиров и углеводов в организме они могут образовываться из белков. А обратный переход невозможен: в жирах и углеводах нет атомов азота. ■

Белки-переносчики. Одной из важнейших функций белков является транспортная: они переносят молекулы и ионы полезных и вредных веществ по кровеносным сосудам, в жидкости между клетками, внутрь клеток. Есть специальные белки для «перевозки» соединений меди, железа, кальция. Иногда одно вещество успевает «прокатиться» на разных белках. О том, каким образом «извозчики» и переносимые ими вещества находят друг друга и почему потом расстаются, известно пока немного. Наиболее полно изучено связывание кислорода гемоглобином.

Гемоглобин состоит из гема и глобина. Глобин — это белковая часть молекулы, имеющая сложную четвертичную структуру. В середине каждого из четырех клубков глобина находится гем — циклическое комплексное соединение, в центре которого расположен атом железа. Пятью связями он удерживается внутри молекулы гемоглобина, а шестое координационное место может быть занято молекулой кислорода.

Интересно, что, несмотря на отдаленность четырех гемов в молекуле гемоглобина, этот белок присоединяет и отдает одновременно по четыре молекулы кислорода. Объясняют это тем, что захват уже одной молекулы кислорода приводит к перестройке всех 10 тыс. атомов, составляющих гемоглобин, и это облегчает присоединение трех остальных молекул.

Для организма такое свойство гемоглобина очень удобно — в несколько раз возрастает эффективность работы белка-переносчика. ■

Как рождается белок. Многие умеют делать белки, но сами себя создавать не могут. Этим занимаются рибосомы — специальные частицы живых клеток. Информация о первичной структуре каждого белка хранится в генах. Выходящие из рибосом синтезированные полипептидные цепи самопроизвольно сворачиваются и принимают характерную для каждого конкретного белка форму.

Химики давно пытаются осуществить синтез белка в лаборатории. Но пока им далеко до природы.

Первые химические синтезы белков были выполнены в 60-х гг. XX в. Присоединяя по одной аминокислоте в ходе сотен химических реакций, исследователи не сумели добиться степени превращения более 1%, а полученные препараты не удалось очистить. Позже были синтезированы и химически чистые белки, но до сих пор лабораторный синтез этих веществ является сложной задачей. Более перспективными считаются методы генной инженерии, когда встроенные в организм гены позволяют получать новые белки. ■

Белки для питания. Белки — это прежде всего строительный материал. Ученые говорят, что клетки организма — это печки, построенные из белка, в которых горят жиры и углеводы. Однако и белки со временем разрушаются и требуют замены. Вот почему эти вещества — необходимая составная часть продуктов питания. Но пищевого белка сейчас остро не хватает: по некоторым оценкам, более половины человечества не получает с пищей необходимого его количества.

Какие белки важнее: растительные или животные? Ценность белков связана прежде всего с их аминокислотным составом. Важно, чтобы в пище со-

Бесцветные и цветные реакции белков. Белки — это полимеры. И при определенных условиях их можно разделить на составляющие части — аминокислоты. При образовании полипептидной цепи из аминокислот необходимо удалить молекулы воды, а для обратного процесса — добавить. Данная реакция легко протекает в кислотной или щелочной среде.

Организмы животных усваивают белки, расщепляя их на аминокислоты, а затем из этих аминокислот синтезируют другие, нужные им. Данный процесс лежит в основе пищеварения.

Химические свойства белков, как и любых других органических соединений, определяются в первую очередь функциональными группами. Они вступают во всевозможные химические реакции: белки амфотерны — проявляют свойства кислот и оснований. Важнейшим свойством белков является их способность к свертыванию — денатурации. При действии на белки кислот, щелочей и других химических веществ, а также ультрафиолетового излучения, радиации, ультразвука и при нагревании происходит изменение вторичной, третичной и четвертичной структур. Это может привести к резкому изменению многих свойств белков. Свертывание, например, наблюдается при варке яиц (нагревание) или сквашивании молока (изменение кислотности).

Как и любые другие органические соединения, белки горят, распространяя характерный запах жженого волоса. По этому запаху опытные хозяйки всегда отличат натуральный шелк и шерсть (белковые вещества) от искусственного или синтетического волокна.

Наличие белков легко определяется с помощью цветных реакций. Наиболее универсальна биуретовая реакция: если к раствору белка прилить раствор щелочи, а затем добавить несколько капель раствора сульфата меди, белок окрашивается в красно-фиолетовый цвет. ■

Слаще сахара. Существует целый ряд органических соединений весьма сложного состава, по сладости превосходящих обычный сахар во много раз: это сахарин, аспартам, монелин, тауматин и другие его «заменители», не имеющие к настоящей сахарозе никакого отношения. Любопытно, что многие из них были получены совершенно случайно.

Вот какова, например, история сахарина. В 1878 г. в одной из химических лабораторий Америки работал молодой иммигрант из России К. Фальберг. Однажды он приступил к обеду, в спешке не вымыв как следует руки, и внезапно ощутил сладкий привкус еды. Вернувшись в лабораторию, Фальберг стал вспоминать, какое же из синтезированных в этот день веществ могло попасть ему на руки, и довольно скоро установил, что это был циклический амид 2-сульфобензойной кислоты, вещество состава $C_6H_4(CO)(NH)SO_2$, получившее новое имя — «сахарин».

В 1969 г. американские химики Р. Мазур и Дж. Шлаттер обнаружили (и тоже случайно!) очень сладкий вкус у аспартама — метилового эфира, производного одной из аминокислот. Если сахарин слаще сахара в 500 раз, то аспартам — в 100–150, что, впрочем, тоже не очень мало. «Сладкие» белки монелин и тауматин были выделены из плодов редких африканских растений, найденных в джунглях Нигерии. Они в несколько тысяч раз слаще обычного сахара! Еще более примечательно комплексное соединение тауматина с солями алюминия — талин: он превосходит сахарозу по сладости в 35 тысяч раз.

В тех случаях, когда нужно приготовить конфеты, лимонад или пирожное привычно сладкого вкуса, но без сахарозы, вещества-сахарозаменители оказываются как раз на месте. С их помощью можно создать и рецепты новых, неизвестных ранее кондитерских деликатесов, которые будут полезны и здоровым людям, и тем, кто страдает нарушениями обмена веществ. ■

держались все необходимые аминокислоты, иначе некоторые белки не смогли бы образоваться. Человеческий организм не может синтезировать около десятка важнейших аминокислот — их называют незаменимыми. Трех из них не бывает в растительной пище. Поэтому для нормального питания необходимо употреблять не только растительные, но и животные белки. Поскольку при пищеварении белки расщепляются на аминокислоты, в пищу можно просто добавлять недостающие аминокислоты, полученные синтетически. ■

Вещества из угля и воды? Живые организмы не могут существовать без энергии, которую всему живому поставляют главным образом углеводы.

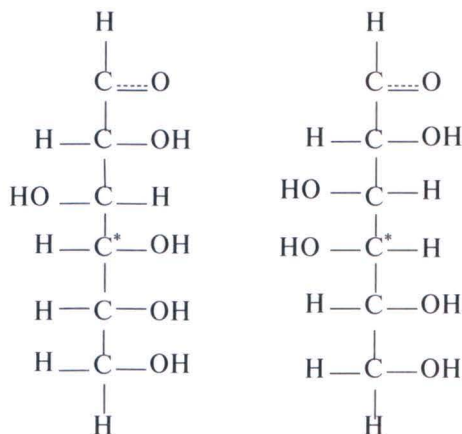
Можно ли сказать, что углеводы образованы углеродом и водой? Это не совсем так, хотя химические формулы большинства из них действительно можно представить в виде $C_n(H_2O)_m$. Но этой же условной формуле соответствует и формальдегид $HCHO$ или $C(H_2O)$, уксусная кислота CH_3COOH или $C_2(H_2O)_2$ и другие вещества, ничего общего не имеющие с настоящими углеводами. Поэтому все чаще химики используют более точный термин — «сахара».

Слово «сахар» так прижилось в русском языке, что уже давно перестало считаться иностранным, хотя пришло из древнеиндийского языка, где «саркара» означало гравий, камушек или... кусочек сахара.

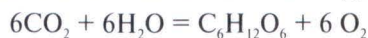
Молекулы углеводов (сахаров) — это короткие цепочки из четырех-шести атомов углерода, к одному из которых присоединен атом кислорода (в результате получается карбонильная группа CO), а к остальным — гидроксильные группы OH .

Такие частицы называют еще моносахаридами, поскольку существуют также сахара-полимеры: дисахариды и полисахариды. ■

Сколько на свете сахаров? Как же устроены молекулы моносахаридов? Вот формулы двух простейших сахаров: глюкозы и галактозы. Число атомов углерода, водорода и кислорода у них одинаково: $C_6H_{12}O_6$. Расположение атомов тоже почти совпадает. Единственное различие между ними в том, в какую сторону повернута гидроксильная группа при четвертом сверху атоме углерода (который отмечен звездочкой).



Несмотря на столь малое различие в структуре, свойства двух соединений разные. Кроме этих веществ, еще 14 углеводов имеют похожие молекулы. Но живые организмы отдают особое предпочтение глюкозе. Именно она является первым продуктом синтеза растениями органических веществ из неорганических под действием солнечного света (фотосинтез):



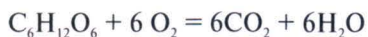
Это очень сложный процесс, протекающий в несколько стадий и требующий участия ферментов и других веществ. Приведенная реакция — лишь упрощенная схема.

Карбонильная группа CO в углеводах очень активна и может вступать в контакт с одной из «своих» гидроксильных групп, образуя кольцо. Для глюкозы образование таких колец — обратимая реакция. ■

Энергетическое сырье организма. Самый распространенный природный моносахарид — глюкоза (от *греч.* «глюкос» — «сладкий»). В чистом виде она содержится в виноградном соке, поэтому глюкозу иногда называют виноградным сахаром. Первым выделил это вещество в 1802 г. французский химик Жозеф-Луи Пруст (1754—1826).

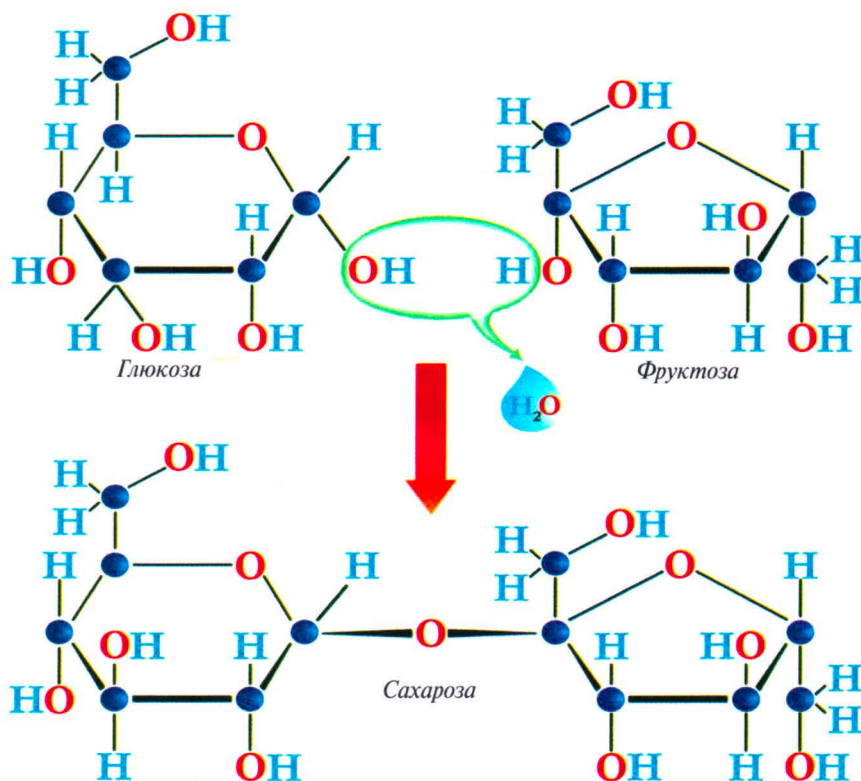
Через 17 лет его соотечественник Анри Бракконо (1780—1855) получил глюкозу из древесных опилок действием разбавленной серной кислоты. Так был открыт практически неисчерпаемый источник этого вещества — целлюлоза.

В крови взрослого человека содержится несколько граммов глюкозы, которая разносится по клеткам. Каждая клетка забирает себе столько глюкозы, сколько ей нужно. В клетках глюкоза превращается в диоксид углерода и воду:



При этом выделяется энергия, необходимая для жизни. Несколько граммов глюкозы — это немного: такое количество может обеспечивать организм энергией несколько десятков минут.

Однако по мере расходования запасы глюкозы постоянно пополняются, попадая в организм из пищи. Небольшое повышение содержания глюкозы в крови вызывает чувство сытости, сигнализируя, что пора заканчивать обед или ужин. Правда, для накопления глюкозы должно пройти некоторое время; вот почему тот, кто слишком быстро ест, часто переедает.



Химия от А до Я

Сапфир — драгоценная разновидность минерала корунда, оксида алюминия Al_2O_3 , окрашенная примесями в синий цвет.

Сахароза — углевод, дисахарид состава $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Севергин, Василий Михайлович (1765—1826) — российский химик и минералог.

Селитра калийная — нитрат калия KNO_3 .

Сент-Клер Девиль, Анри-Этьенн (1818—1881) — французский химик, получил алюминий электролизом расплава хлорида алюминия с добавками солей, разработал методы очистки платины.

Сёренсен, Сёрен-Петер-Лауриц (1868—1939) — датский физикохимик и биохимик, предложил измерять кислотность растворов в шкале pH.

Склодовская-Кюри, Мария (1867—1934) — французский химик и физик, основоположница учения о радиоактивности, открыла элементы полоний и радий.

Собреро, Асканьо (1812—1888) — итальянский химик-органик, первым получил нитроглицерин.

Сода — карбонат натрия Na_2CO_3 .

Сольве, Эрнест-Гастон (1838—1922) — бельгийский инженер-химик, изобретатель аммиачного способа получения соды.

Спирты — класс органических соединений с молекулами, содержащими одну или несколько карбинольных групп C—OH.

Степень окисления — условный электрический заряд, возникающий у атома, если электроны, обеспечивающие его химическую связь с соседними атомами, полностью переместить в сторону более электроотрицательного элемента.

Образование молекулы сахарозы из глюкозы и фруктозы сопровождается отщеплением воды.

Сахар из картошки. Издавна химики ломали голову, решая насущную проблему: найти более дешевое сырье для получения сахара для технических целей. Заменитель сахарной свеклы или тростника искали ученые многих стран мира. И вот в 1812 г. в российском «Технологическом журнале» появилась статья «О приготовлении сахара из крахмала», автором которой был химик Константин Сигизмундович Кирхгоф (1764—1833). Он родился в Германии; приехав в Россию, в 1792 г. стал помощником аптекаря Петербургской главной аптеки.

С 1812 г. Кирхгоф — экстраординарный академик по разряду химии Петербургской академии наук.

Кирхгоф взял в качестве исходного сырья для получения сахара картофельный крахмал и «из 100 фунтов овощей (картофеля) получил 50 фунтов сиропа и 20 фунтов твердого сахара». Неслыханный успех! Кроме того, поскольку, как утверждает автор нового способа получения сахара, «процесс приготовления очень прост», в истории производства этого продукта начинается новый этап...

Для получения сахара была использована способность крахмала подвергаться каталитическому расщеплению (гидролизу) под действием разбавленной серной кислоты при температуре 90—100 °С в присутствии «клейковины» — особого фермента, помогающего провести эту реакцию быстро и практически полностью. Крахмал состоит из полимерных молекул, которые включают от одной до шести тысяч одинаковых фрагментов $[C_6H_{10}O_5]$. Позже Кирхгоф опубликовал и другие статьи по этому вопросу. Одна из них носила название «О получении сахара при осалаживании злаков и при обваривании муки кипятком». Новая технология выработки сахара сулила огромную выгоду, ведь природные полисахариды (клетчатка и крахмал) дешевы и их можно получать гораздо в большем количестве, чем свекловичный или тростниковый сахарный сироп. ■

Если организм теряет способность регулировать содержание глюкозы в крови, наступает тяжелое заболевание — диабет. Лечить его пока не научились, но поддерживать больных диабетом можно с помощью гормона инсулина. Большинство людей не догадываются о бесконечном разнообразии сахаров. Обычно сахаром называют вещество, состоящее из остатков двух моносакхаридов: глюкозы $C_6H_{12}O_6$ и фруктозы $C_5H_{10}O_5$. Молекулы глюкозы и фруктозы соединяются за счет своих гидроксогрупп. Образующийся дисахарид имеет специальное название — сахароза. Это вещество содержится в соке всех растений, но особенно много его в сахарной свекле и сахарном тростнике.

Сахароза слаще глюкозы, но уступает в сладости фруктозе — чемпиону среди всех сахаров. Однако далеко не всегда при объединении молекул двух сахаров «сладость» усредняется. Уже знакомая нам галактоза вдвое менее сладкая, чем глюкоза. Глюкоза и галактоза объединены в дисахариде, который называется лактозой, или молочным сахаром. Лактоза в количестве до 4% содержится в молоке всех млекопитающих — от мышки до кита. Столько же сахарозы находится в чашке чая с двумя чайными ложками обыкновенного сахара. Но молоко почти совсем не сладкое, по сладости оно уступает и глюкозе, и галактозе. Почему так происходит, пока не выяснено. ■

Мед из сахара. Дисахариды можно легко разложить на составные части. Для этого молекулу дисахаридов надо разорвать, добавив недостающую молекулу воды. Это обычно осуществляется в кислотной среде. Из сахарозы получаются глюкоза и фруктоза, а из лактозы — глюкоза и галактоза. Именно это и происходит при пищеварении. Организм не может усваивать дисахариды и должен расщеплять их на более простые молекулы. Особенно хорошо удается такой процесс пчелам. Они собирают с растений нектар — жидкость, содержащую немного сахарозы, которую пчелы «дробят» до глюкозы и фруктозы. Эта смесь и есть мед, запасаемый пчелами на зиму.

Сахар был завезен в Европу с Ближнего Востока только в средние века. А до этого единственным сладким веществом, известным европейцам, был мед. Расщепив сахарозу в кислотной среде, люди научились получать искусственный мед. По сладости этот продукт ничем не отличается от природного меда, вот только полезных веществ в нем нет. ■

Сахара несладкие. Моносакхариды могут соединяться не только парами. В живых организмах они образуют гигантские молекулы, содержащие тысячи остатков глюкозы. Такие вещества называют полисахаридами, и к ним относится, например, крахмал. Соединяясь друг с другом, молекулы глюкозы теряют свои свойства: крахмал малорастворим в воде и совершенно несладкий.

Данный полисахарид называют «крахмалом» не потому, что его раздробили на мелкие крошки. В переводе с немецкого это слово означает «крахмальная мука», а точнее, «сила муки». И это верно, потому что крахмал — одна из главных составных частей муки.

В природе крахмал синтезируют растения. Для этого они используют глюкозу, полученную при фотосинтезе. Особенно много крахмала содержится в семенах и других частях растений, служащих для размножения: клубнях, корнеплодах. Крахмал очень удобен для «хранения» глюкозы, поскольку он нерастворим в воде. А когда растение должно начать свой рост, оно гидролизует крахмал на составные части — молекулы глюкозы.

Гидролиз идет в несколько стадий с постепенным уменьшением размеров молекул.

Животные тоже могут запасать глюкозу в виде полисахаридов. При приеме пищи в организм нередко попадает больше глюкозы, чем ему требуется в данный момент.

Излишки сохраняются в виде животного крахмала гликогена, который запасается в мышцах, коже и, в особенно больших количествах, печени. В организме хорошо упитанного взрослого человека запасы гликогена достигают почти полкилограмма. В перерывах между приемами пищи гликоген понемногу расщепляется до глюкозы, которая поступает в кровь, а затем используется клетками организма. Весь гликоген можно израсходовать примерно за сутки, но без пищи удастся прожить и дольше за счет использования энергии жиров. ■

Сахара несъедобные. Если молекулы глюкозы объединятся немного иначе, чем в крахмале, образуется другой полисахарид — целлюлоза. Именно из этого вещества почти наполовину состоит древесина. Целлюлоза в растениях располагается между клетками, поэтому другое ее название — клетчатка.

Можно сказать, что целлюлоза — скелет растений. Это плотное волокнистое вещество, придающее древесине и стеблям прочность и твердость. В некоторых частях растений содержится почти чистая целлюлоза. Это коробочки хлопчатника, стебли льна и конопли. Из них вырабатывают волокна, полностью состоящие из целлюлозы, идущие затем на производство бумаги, вязкозных и ацетатных тканей, целлофана.

Всем хороша целлюлоза, однако для питания совершенно не годится. Это не значит, что она не попадает в наши желудки — данное вещество в большом количестве содержится в капусте, салате и других растениях. Но человеческий организм не приспособлен для расщепления целлюлозы на моносахариды, и она остается лишь балластом.

Однако некоторые живые существа все же могут переваривать целлюлозу. Это микроорганизмы.

Все знают прожорливый характер термитов: они способны питаться древесиной, быстро уничтожая больные и ослабленные деревья, а также деревянные постройки и мебель. Расщепляют же целлюлозу простейшие организмы, живущие в кишечнике термитов. Они поедают часть образовавшейся глюкозы, а остальное достается хозяину.

Подобным образом действует кишечник травоядных животных. В нем тоже живут бактерии, превращающие содержащуюся в траве целлюлозу в глюкозу. ■

Сахара и сердце. Полисахариды могут быть образованы не только углеводами. Нередко полимерные молекулы возникают при взаимодействии глюкозы или иных моносахаридов со спиртами, фенолами и другими веществами, содержащими гидроксогруппы. Такие вещества называются гликозидами.

Самые известные гликозиды — сердечные. Они влияют на деятельность сердца, замедляя частоту сокращений или усиливая их. Причина этого пока не выяснена, но сердечные гликозиды давно применяют в народной медицине — они содержатся во многих лекарственных травах, например в наперстянке.

Так что сахара нужны не только для «сладкой жизни». Их роль в природе огромна. Углеводы выполняют в организме самые разные функции, многие из которых еще не изучены до конца. ■

Другие сахара. «Другие сахара» — это в первую очередь вещества того же ряда углеводов, например глюкоза, фруктоза, лактоза, мальтоза и т. д. Многие из них действительно обладают сладким вкусом (фруктоза даже слаще сахарозы). Но существуют сладкие вещества совсем другого состава и строения. Некоторые из них — глицерин $C_3H_5(OH)_3$, сорбит $C_6H_8(OH)_6$, ксилит $C_5H_7(OH)_5$ — относятся к классу многоатомных спиртов; это «сладости» для диабетиков, которым сахароза и другие углеводы запрещены.

Еще один «сахар» — свинцовый (совсем недавно его техническое название было «сахар-сатурн», т.к. «сатурн» — алхимический символ свинца). На самом деле это ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$, хотя и сладкий на вкус и даже полезный (при ушибах используют «свинцовые примочки»), но ядовитый (если принимать его в пищу). Ядовитые соли бериллия тоже обладают сладким вкусом, недаром первоначальное название этого элемента было «глициний». ■

Химия от А до Я

Тенар, Луи-Жак (1777—1857) — французский химик, открыл пероксид водорода и изучил его каталитическое разложение.

Теннант, Смитсон (1761—1815) — английский химик, осуществил сжигание алмаза с целью его химического анализа, открыл элементы иридий и осмий.

Толуол — ароматический углеводород состава $C_6H_5CH_3$.

Томсон, Джозеф-Джон (1856—1940) — английский физик, предложил одну из первых моделей атома.

Томсон, Уильям, лорд Кельвин (1824—1907) — английский физик, предложил шкалу температур (шкала Кельвина), где есть только положительные значения.

ЦЕПИ И СЕТКИ ИЗ АТОМОВ УГЛЕРОДА

Основа всего живого — большие молекулы, называемые макромолекулами или полимерами. Без них не могли бы существовать ни люди, ни животные, ни растения. К примеру, при воспроизведении себе подобных невозможно обойтись без макромолекул белков — носителей наследственности.

Что такое полимер? Многие считают, что полимеры стали известны только с тех пор, как химики научились создавать их в искусственных условиях. Однако природные полимеры намного старше синтетических. Люди к ним привыкли и перестали замечать, как воздух, которым дышат, хотя используют полимеры огромное количество лет. Не повторяется ли здесь та забавная история, что приключилась с героем одной из пьес знаменитого французского писателя Мольера — с «мещанином во дворянстве» Журденом? Этот господин был очень удивлен, когда узнал, что всю жизнь говорит... прозой! Люди смеются над Журденом, но бывают похожи на него. Удивительно, но все мы живем в мире полимеров. Ведь полимеры — это клетчатка, составляющая основу древесины, шерсти, волокна, кожи, крахмала.

Чем же полимеры отличаются от других веществ, например от воды, соли и обычного сахара?

Как и все вещества, полимеры состоят из молекул, а те, в свою очередь, из атомов. Главное отличие полимеров заключается в том, что они построены из очень больших, просто гигантских молекул, образующих «цепи» и «сетки». Молекулы полимеров состоят из десятков, а нередко и сотен тысяч атомов. Строение полимеров объясняет и их название (от греч. «поли» — «много» и «мерос» — «доля», «часть»). Значит, полимеры — это вещества, построенные из многих частей. ■

Исчезни в природе многие полимеры — и жизнь стала бы чрезвычайно пресной: человек потреблял бы только воду, сахар, жиры, витамины и соли — ни мяса, ни яиц, ни хлеба, ни овощей, ни фруктов... Мало того, люди лишились бы крыши над головой и одежды — ведь все волокна, древесина и многие строительные материалы состоят из макромолекул. Не существовало бы ни автомобильных шин, ни фотопленки, ни электроники. Наше время все чаще называют веком полимеров. ■

От простого к сложному. Мономеры — это те звенья, из которых построена вся цепь полимера. Мономерные вещества чаще всего представляют собой газы или жидкости, поскольку связи между отдельными их молекулами слабые и легко разрываются. Если же это твердые вещества, то они легко растворимы.

Совсем другие свойства у полимеров. Чем больше по размерам молекулы, тем прочнее связь между ними. В таких веществах легче разорвать саму молекулу (т.е. нарушить связь между отдельными атомами), чем отделить одну молекулу от другой.

Вот почему полимерные соединения не испаряются, труднорастворимы, а затвердев, приобретают повышенную прочность. Свойства полимера зависят от некоторых особенностей молекулярной структуры: от типа связи между атомами цепи, от числа атомов или мономерных единиц в цепях, наличия боковых цепей, добавок других веществ. ■

Как «сшить» молекулы? К середине XIX в. химики знали, что практически все исследованные соединения проявляют определенный порядок изменения физических состояний при увеличении температуры: твердые (кристаллические) тела при температуре плавления превращаются в жидкости, которые, достигая температуры кипения, переходят в газообразное состояние.

Существовали и непонятные исключения. Дерево стиракс, растущее в Малой Азии, выделяет пахучую бензойную смолу; египтяне использовали ее при бальзамировании умерших. В 1839 г. Эдуард Саймон наблюдал, как при нагревании смолы дерева стиракс с водой образуется светлая органическая жидкость, которую он назвал «стирол». Ученый установил, что при последующем нагревании стирола до 200 °С образуется твердая желатиноподобная масса. Такое превращение необычно: жидкость при нагревании должна испаряться. Саймон предположил, что происходит химическая реакция с участием стирола. Поскольку нагревание проводилось на воздухе и единственным возможным реагентом мог быть кислород, ученый пришел к выводу, что идет окисление стирола кислородом, а желатиноподобный продукт реакции назвал «оксидом стирола».

Через шесть лет продукт реакции был изучен немецким химиком Августом-Вильгельмом Гофманом (1818—1892). Он установил, что в так называемом «оксиде стирола» нет кислорода, и ему дали другое название — «метастирол». Ученым-химикам того времени этот термин был понятен: «метастирол» означает «полученный после стирола».

Наиболее примечателен тот факт, что метастирол и стирол имеют одинаковый состав (на восемь атомов углерода приходится восемь атомов водорода), но различные свойства. Такие химические соединения шведский химик Йенс-Якоб Берцелиус назвал в 1833 г. «изомерами» (от греч. «изос» — «равный»). Этот же ученый ввел термин «полимеры», применив его впервые к этилену и бутилену. В дальнейшем понятия «полимер» и «изомер» стали общепринятыми среди химиков. Французский ученый Марселен Бертло в 1866 г. определил метастирол как полимер, а процесс его получения назвал реакцией полимеризации. Это слово, впервые использованное Бертло, означает реакцию, в ходе которой небольшие молекулы исходных веществ превращаются в молекулу продукта, имеющую намного больший размер.

Известно несколько способов «сшивания» молекул. Под влиянием различных условий (высокого давления и температуры) и обязательно в присутствии химических ускорителей — катализаторов маленькие молекулы мономеров срашиваются друг с другом. Высокое давление играет роль «молота», который «сколачивает» момеры в одну молекулу. Температура 200 °C «сваривает» скрепленные молекулы.

Еще одним способом соединения молекул является атомная энергия. Точнее, лучи, испускаемые продуктами распада атома. Радиационная химия позволяет не только уплотнять молекулы, но и придавать им новые свойства. ■

Ожерелье из метиленовых групп. Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ состоит из множества метиленовых групп $-CH_2-$, соединенных в единую цепь, как жемчужины, нанизанные на нить.

Обычно нет необходимости уточнять природу химических групп на концах цепи, т. к. эти группы не влияют на большую часть свойств высокомолекулярных соединений. Поэтому природа концевых групп многих макромолекул не определена.

Валентность атома углерода равна четырем, все его четыре связи являются ковалентными (т. е. образованными за счет обобществления электронов связываемых атомов).

В молекуле этилена каждый атом углерода удерживает по два атома водорода. А где же остальные две связи? Ими соединены сами углеродные атомы. Эти так называемые двойные связи непрочны и легко разрываются, что делает возможным соединение отдельных молекул друг с другом. Стоит только заставить молекулы этилена сблизиться, уплотниться, и они срашиваются между собой.

Если срастить 50—70 молекул этилена, появится другое жидкое вещество, густое и вязкое, как смазочное масло. При соединении 100—120 молекул этилена образуется твердый белый продукт, напоминающий парафин, из которого делают свечи. Соединение тысячи и более молекул дает новое вещество полиэтилен — материал со множеством замечательных, интересных и нередко неожиданных свойств. Например, бутылка из полиэтилена весит в три раза меньше стеклянной и не бьется.

Полиэтилен обладает высокой химической и холодоустойчивостью, упругостью, прекрасными изоляционными и механическими свойствами. Еще одно преимущество полиэтилена заключается в том, что главное сырье



Древние египтяне использовали бензойную смолу при бальзамировании умерших.

Роспись гробницы Сеннутема. XIV в. до н.э.

Бог бальзамирования Анубис (в человеческом облике с головой шакала) склонился над мумией.

Химия от А до Я

Фарадей, Майкл (1791—1867) — английский физик и химик, открыл законы электролиза, выделил бензол из светильного газа, создал учение об электромагнитном поле.

Фаренгейт, Габриель Даниель (1686—1736) — голландский физик, в 1714 г. сконструировал ртутный термометр.

Фенол (карболовая кислота) — ароматический спирт состава C_6H_5OH .

Фермент — биологический катализатор.

Ферсман, Александр Евгеньевич (1883—1945) — российский геохимик и минералог, один из основоположников геохимии.

Фреми, Эдмонд (1814—1894) — французский химик, изучал омыление жиров, первым установил, что озон — аллотропное видоизменение кислорода.

Фреоны — фторохлоропроизводные предельных углеводородов, хладагенты.

Фуркруа, Антуан-Франсуа (1755—1809) — французский химик, вместе с А. Лавуазье и другими разработал классификацию и номенклатуру химических веществ.

Полимер может составлять. Всякий материал со временем разрушается. В разных условиях этот процесс идет с различными скоростями, но заканчивается одинаково — деталь или изделие выходит из строя. В этом отношении полимеры не являются исключением: во время использования или при переработке в изделие они начинают утрачивать свои первоначальные свойства. Комплекс наблюдаемых при этом явлений называется старением полимеров. Оно представляет собой непреднамеренную реакцию окисления, вредно отражается на свойствах пластмасс и каучуков, приводит к растрескиванию или гниению полимеров. Для предотвращения или замедления реакций окисления к полимеру добавляют химические вещества, которые реагируют главным образом с кислородом или продуктами его реакции. Такие соединения называются антиоксидантами, или стабилизаторами. Но поскольку полимеры отличаются по своему строению и составу, бороться с их старением приходится разными способами.

Если каучуки или пластмассы предназначены для использования при солнечном освещении, в них в дополнение к антиоксидантам вводят вещества, препятствующие реакции расщепления озона O_3 , — ведь озон, образующийся из кислорода воздуха на свету, — главный враг полимера. Это позволяет замедлить или предотвратить деструкцию (разрыв связей между атомами). ■

для него (этилен) получается как побочный продукт при коксовании угля, переработке нефти или очистке и подготовке природного газа. ■

Полимеры: шаг за шагом. Химическая формула полимерной цепи кажется очевидной: если атомы обладают хотя бы двумя ковалентными связями, они могут быть соединены друг с другом, подобно вагонам в поезде. Однако вагоны иногда бывают сцеплены жестко, а иногда лишь касаются друг друга, например при железнодорожных маневренных работах. Вот и химики на протяжении XX столетия постоянно задавались вопросом: является ли причиной удивительных свойств полимеров то, что они состоят из гигантских молекул с ковалентными связями, или то, что полимеры построены из мелких молекул, связанных между собой очень прочными водородными связями?

Многие ученые занимались решением этой проблемы. Немецкий химик Герман Штаудингер (1881—1965) пришел к выводу, что полимерные молекулы являются почти «жесткими стержнями». Но в 1931 г. установили, что цепи не совсем жесткие, их фрагменты могут вращаться вокруг химических связей.

Более того, благодаря этому вращению макромолекула, предоставленная самой себе, должна приобретать форму клубка, а не стержня.

Примером тому может служить садовый шланг. Короткий шланг — жесткий и похож на палку. Длинный гнется в любом направлении, его можно свернуть кольцами, спиралью или даже в клубок.

Из расплавленного полимера, могут быть сформированы длинные нити. Так Карозерс изобрел синтетические полиамидные волокна. За рубежом они были названы нейлоном, а у нас — капроном.

Эти полимеры хорошо знакомы всем женщинам, поскольку из них стали делать капроновые чулки.

В разных странах самое «старое» синтетическое полиамидное волокно капрон называют по-разному: «перлон», «дедерон», «силон». Сырьем для его изготовления служат фенол C_6H_5OH , бензол C_6H_6 и другие продукты нефтепереработки.

Кратко описать процесс изготовления капрона можно следующим образом. Сначала из исходного сырья в несколько стадий получают белую смолу, которая называется «капролактам». Ее дробят на мелкие кусочки, расплавляют при 85—90 °С и проводят полимеризацию при 240 °С.

После охлаждения гранулы полимера подвергают многократной обработке горячей водой, растворяющей примеси, отжимают и сушат, а затем продавливают через специальные отверстия «прядельного» агрегата. Полученные при этом струйки полимера застывают и превращаются в тончайшие нити капронового волокна.

С момента, когда химики научились синтезировать полимеры, до получения волокна прошло почти 10 лет. Оказалось, что полимеры, из которых изготавливают волокна, должны обладать высокой относительной молекулярной массой, легко растворяться и плавиться, иметь неразветвленные молекулы вытянутой формы. Если относительная молекулярная масса полимера ниже 4000, волокно вообще не образуется. Когда же она выше 10 000, получают волокна с удовлетворительными свойствами. Но полимер с относительной молекулярной массой выше 30 000 уже практически невозможно переработать в волокно, т.к. ухудшаются его плавкость и растворимость.

По форме макромолекул полимеры разделяют на линейные, разветвленные и пространственные (сетки). Теоретически из всех линейных и мало

разветвленных полимеров можно получить волокна, однако свойства их будут отличаться. Практически для получения волокон могут быть использованы только те полимеры, которые полностью растворяются в достаточно доступных и экономичных растворителях или плавятся без разложения. ■

Замечательные нити. Широк и многообразен мир химических волокон, но, кажется, нельзя создать универсальное волокно, способное удовлетворить все запросы текстильной промышленности и техники. Разве можно сделать нити, которые были бы еще тоньше, легче, прочнее, которые не тонули бы в воде, не горели в огне и не боялись никаких химических реактивов?

Тем не менее такие новые волокна созданы. В настоящее время уже насчитывается более двух десятков синтетических волокон, обладающих самыми разнообразными свойствами. Ученые добились этого, перестраивая состав молекул полимера, комбинируя и «сшивая» молекулы разных мономеров, включая в их состав атомы кремния и фтора.

Проблема огнезащиты текстильных материалов возникла много веков назад. Еще в 1372 г., в период правления германского короля и императора Священной Римской империи Карла IV, придворные, переодетые «дикарями», должны были проходить через костер во время королевских торжеств — и горе тому, у кого наряд загорался! В 1735 г. был выдан первый патент на огнезащитную обработку холстов смесью квасцов, буры и медного купороса — сульфата алюминия-калия $KAl(SO_4)_2$, тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ и сульфата меди $CuSO_4$. Известный химик Жозеф-Луи Гей-Люссак в 1821 г. по распоряжению короля запатентовал способ получения огнеупорной льняной ткани смесью ортофосфата аммония $(NH_4)_3PO_4$ и хлорида аммония NH_4Cl . В 1857 г. по требованию английской королевы балльные платья придворных и театральный реквизит в обязательном порядке должны были подвергаться огнезащитной обработке.

В настоящее время все химические волокна делят на две большие группы — искусственные и синтетические. Первые получают химической переработкой природных высокомолекулярных соединений — целлюлозы и белков. Сюда относятся вискозные, медноаммиачные волокна и ряд белковых, например казеиновые. Вторые производят из синтетических, не существующих в природе полимеров. И в каждой группе не один, не два, а десятки видов волокон, и у каждого свои особенности, свое применение, свои свойства. ■

Мир пластмасс. Сейчас термин «пластмасса» не вызывает вопросов. Это пластическая масса, т.е. вещество, способное принимать любую форму, а затем ее сохранять.

Каждому школьнику известен пластилин, из которого можно лепить любые фигурки. Уже из названия понятно, что это пластический материал. Он состоит из сырой глины, к которой добавили немного воска, вазелина и технического масла, чтобы не допустить ее высыхания. Из глины уже несколько тысяч лет делают разную посуду. И почти все это время глина и гипс — сульфат кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ были теми немногими пластическими материалами, которыми пользовались люди.

Первая искусственная пластмасса появилась почти 100 лет назад. Причиной этого послужила игра в бильярд. В середине XIX в. она получила широкое распространение, но бильярдные шары стоили очень дорого: их изготавливали из слоновой кости.

Волосок прочнее стали. Раньше, желая подчеркнуть, насколько тонка нить, ее обычно сравнивали с волосом. Но волос по сравнению с капроновой нитью — все равно что корабельный канат по сравнению со шнурком, раз в 30 толще. Прочность и крепость чего-либо обычно сравнивают со сталью. И вот еще один сюрприз: канат из капронового волокна не уступает в прочности стальному! Теперь понятно, почему из капроновых нитей плетут рыболовные сети и вяжут веревки, которыми с одинаковым успехом пользуются альпинисты, китобои, парашютисты. Канаты из капрона не только очень прочны, но и во много раз легче обычных. Они не боятся воды и не гниют. Капрон не любит лишь высокой температуры. Поэтому гладить капроновые и другие синтетические ткани горячим утюгом не рекомендуется. ■

Химия от А до Я

Шее, Карл-Вильгельм (1742—1786) — шведский химик и аптекарь, выдающийся экспериментатор, впервые получил и исследовал многие органические и неорганические кислоты, сероводород, глицерин, эфиры, хлор, марганец, открыл молибден и вольфрам.

Шёнбейн, Кристиан (1799—1868) — швейцарский химик, исследовал каталитические реакции разложения и окисления.

Шкала Мооса — таблица для определения сравнительной твердости минералов.

Шпинель — минерал состава $(MgAl_2)O_4$.

Штрөмейер, Фридрих (1776—1835) — немецкий химик, открыл кадмий.

Шанкуртуа, Александр Бегие де (1819—1886) — французский ученый, выдвинул идею классификации химических элементов — «спираль Шанкуртуа».

Коровы дают пластмассу.

Много лет целлулоид был единственной искусственной пластмассой и не знал никаких соперников. Следующий пластик изготовили из молока. Процесс его получения описан еще немецким монахом-бенедиктинцем Вольфгангом Сейделем (1492—1562). Этот рецепт был забыт надолго — до тех пор, пока американец Эмери-Эдвин Чайлдс не запатентовал в 1885 г. способ получения пластической массы.

При производстве сливочного масла остается не содержащее жира «снятое молоко». Из него делают творог, отжимают под давлением и, смешивая с горячей водой, полностью удаляют жиры. Получается казеин. Его сушат, дробят и обрабатывают формальдегидом НСНО . В результате получается твердый, как камень, галалит. Он до сих пор используется в производстве галантерейных изделий, т.к. его легко окрашивать в самые различные цвета.

Целлулоид и галалит являются полусинтетическими веществами, поскольку их получают из натуральных продуктов. Первым полностью синтетическим пластиком стал бакелит. Сырьем для него послужило химическое вещество фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{ОН}$ (карболовая кислота). Раньше его применяли главным образом для дезинфекции.

В 1906 г. американец Лео Бакеланд, нагревая фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{ОН}$ с формальдегидом НСНО , получил стойкую жесткую пластическую массу. Вещество называли «бакелит» — по имени изобретателя. Было обнаружено, что этот пластик является прекрасным электрическим изолятором.

Спустя несколько лет в России профессор Григорий Семенович Петров (1886—1957) получил пластмассу такого же типа, которую он назвал «карболит». Тогда же в городе Орехово-Зуеве был построен первый в России завод пластмасс под названием «Карболит».

Прошло много лет. За это время появилось множество новых пластических материалов, и производство их возросло в сотни раз. ■

В 1863 г. в одной американской газете напечатали объявление о конкурсе и награде в 10 тыс. долларов тому, кто найдет вещество, способное заменить в бильярдных шарах слоновую кость. Это объявление прочел Джон Хиатт, владелец небольшой типографии, и вместе с братом Исааком приступил к опытам. Они работали семь лет и нашли то, что нужно.

Говорят, в поиске решения изобретателям помог случай. Хиатт как-то порезал палец и решил замазать ранку коллодием. Взяв банку, он обнаружил, что жидкость высохла, оставив твердую пленку. «Не попробовать ли сделать из коллодия массу для бильярдного шара?» — подумал изобретатель.

Но что такое коллодий? Это особым способом обработанная клетчатка, или целлюлоза. Вот и взялись братья за опыты с целлюлозой. В конце концов из нитроцеллюлозы и камфары им удалось получить твердое вещество, очень похожее на слоновую кость.

Чтобы продлить срок службы бильярдных шаров, их еще до открытия Хиатта пытались покрывать нитроцеллюлозой. Правда, это дало непредвиденный побочный результат: слой нитроцеллюлозы на шарах при ударе взрывался с громким хлопком. От неожиданности игроки хватались за оружие и буквально расстреливали бильярдную. В конечном счете усилиями братьев Хиатт в 1870 г. появилась на свет первая искусственная пластмасса — целлулоид.

Пластмассы — это большая семья материалов, очень разных по свойствам. Среди них различают пластмассы общего и специального назначения, термопласты и термореактопласты.

Термопласты — это полимеры, которые при нагревании размягчаются и могут менять форму, а при охлаждении становятся жесткими. Это превращение может повторяться много раз без изменения свойств.

Термореактопласты, напротив, при нагревании затвердевают и никогда больше не размягчаются, подобно тому как никто на свете не превратит крутое яйцо в яичницу-глазунью. Отверждение обусловлено возникновением «поперечных сшивок» между молекулами полимеров.

Подавляющее большинство современных полимеров — твердые вещества. Задача состоит в том, чтобы твердый полимерный полуфабрикат (порошок, гранулы, заготовки) превратить в любые изделия: от детских игрушек до обтекателей ракет, а также в материалы для электроизоляции, детали автомобилей и т.п.

Чтобы превратить полимер в готовые пластмассовые изделия, необходимо прежде всего его растворить или расплавить, т.е. перевести в неустойчивое легкоподвижное состояние.

Когда жидкий полимер примет очертания будущего изделия, внешние силы надо ликвидировать — удалить растворитель, снизить температуру и давление и т.д.

Однако для осуществления таких переходов необходимо время. Химическая реакция достигает состояния равновесия за разное время — оно может исчисляться секундами, минутами, неделями, а иногда даже годами. При этом нужно помнить, что равновесное состояние является самым выгодным, самым устойчивым. Соответственно, и изделия, сделанные из такой пластмассы, будут наиболее прочными и долговечными.

Есть и другой путь получения полимерных изделий. Он состоит в том, что образование полимерных молекул и формовка будущего изделия происходят одновременно, полимеризация идет прямо в пресс-форме. Так, например, получают термореактопласты.

Это осуществляют по-разному. Можно провести реакцию полимеризации из мономера, т.е. собрать полимерные цепочки из исходных мелких зве-

ньев. Но мономеры в большинстве своем очень летучи, токсичны и взрывоопасны, так что это не очень удобный путь. А можно собирать полимеры не из мономерных звеньев, а из цепочек средней длины — олигомеров. Термин «олигомер» (от *греч.* «олигос» — «немногочисленный», «мерос» — «доля», «часть») был введен в 1930 г. Олигомеры — это соединения, которые по размеру и массе молекул занимают промежуточное положение между мономерами и высокомолекулярными полимерами, обладая свойствами, присущими тем и другим.

Олигомеры — это жидкие или легкоплавкие вещества, которые легко переработать. При образовании полимера из олигомеров выделяется меньше тепла, чем при полимеризации мономеров, ведь здесь этот процесс уже наполовину осуществлен.

По той же причине переход от исходного олигомера к полимеру идет без значительных изменений объема. Превращение олигомеров в изделие не требует применения высоких давлений и больших температур.

И самое важное: целенаправленный синтез позволяет в очень широких пределах изменять комплекс свойств полимеров — от жестких пластмасс до эластичных резин. Вообще, этот путь получения полимерных композиций имеет большое будущее. ■

Тайна «плачущего» дерева. Некоторые растения-каучконосы выделяют белую, похожую на молоко жидкость, называемую латексом (от *лат.* *latex* — «жидкость»). Такими каучконосами являются, например, фикус и одуванчик. Некоторые латексы свертываются (коагулируют), если их поддержать на воздухе, однако кислород воздуха в этом процессе не участвует.

Каучуковый латекс представляет собой эмульсию микроскопических капелек каучука в разбавленном водном растворе белков, жиров, углеводов, солей и других веществ. Капельки имеют более низкую плотность, чем водный раствор, поэтому они всплывают на поверхность, подобно сливкам в молоке (молоко — это тоже водная эмульсия, состоящая из белков и капелек жира). При выпаривании воды капельки каучука соединяются, и образуется пленка.

Некоторые деревья Южной Америки и Восточной Азии обладают замечательным свойством: многократное подрезание коры позволяет собирать и накапливать большое количество латекса. Индейцы майя называли такие деревья «плачущими» — так возникло слово «каучук» («каа» — «дерево», «о-чу» — «плачущее»). Это название было заимствовано европейскими химиками.

Эластичность и клеящая способность каучука использовались очень давно. За сотни лет до того, как Колумб открыл Америку, индейцы майя играли в мяч из коагулированного каучука. В Восточной Азии в XVI в. каучук использовали как клей для ловли птиц. Приблизительно в то же время в Мексике научились покрывать ткань каучуковым латексом, чтобы сделать ее непромокаемой.

Каучук не сразу получил всеобщее признание. Европейцы сначала просто не знали, что с ним делать. Одним из первых нашел применение каучуку английский химик Джозеф Пристли в 1770 г., хотя он просто описал открытие, сделанное другим человеком — механиком Э. Нерном. Так появилась всем известная резинка-ластик.

Чтобы использовать полезные свойства каучука, надо было попытаться нанести его на тонкий материал — ткань или бумагу, но сначала необходимо найти для каучука подходящий растворитель.

Бензин и полиэтилен. Хранить бензин в полиэтиленовых канистрах небезопасно. Полиэтилен — диэлектрик, а бензин легко электризуется и является воспламеняющимся органическим растворителем. При интенсивном перемешивании бензина в полиэтиленовой канистре образуются мощные заряды статического электричества, от которого бензин может воспламениться в тот момент, когда его переливают из канистры в бензобак. Это случается в летние и зимние месяцы, при низкой влажности воздуха. Бензин следует хранить в железных канистрах, а в полиэтиленовых — только негорючие жидкости. ■

Химия от А до Я

Экзотермическая реакция — реакция, протекающая с выделением теплоты.

Электролитическая диссоциация — распад веществ-электролитов на ионы в растворах и расплавах.

Электрон (e^-) — стабильная отрицательно заряженная элементарная частица; электроны образуют электронную оболочку атома.

Электроотрицательность — условная величина характеризующая способность атома элемента притягивать к себе образующие связь электроны, приобретая отрицательный заряд.

Электрохимический ряд напряжений металлов — последовательность металлов, расположенных в порядке убывания их химической активности.

Эндотермическая реакция — реакция, протекающая с поглощением теплоты из окружающей среды.

Энергия Гиббса — термодинамическая величина, учитывающая и тепловую, и энтропийную характеристики химической системы; изменение энергии Гиббса служит критерием направления химических реакций.

Энтальпия — сумма изменения внутренней энергии взаимодействующих веществ и работы, которая совершается при реакции.

Энтропия — характеристика неупорядоченности химической системы; по определению Клаузиуса, энтропия — отношение количества теплоты Q , сообщенной системе или отведенной от неё, к температуре T .

Эрстед, Ханс-Кристиан (1777—1851) — датский физик, первым получил металлический алюминий.

Открытие Колумба. «Оно оказывает значительное целебное действие: укрепляет желудок, останавливает рвоту, возбуждает аппетит и очищает кровь; способствует кровообращению, благотворно влияет на легкие, дает избавление от кашля, смягчает боли в боку и уменьшает страдания больных чахоткой; ослабляет зубную боль и укрепляет десны, воспаленные цингой».

О каком лекарстве идет речь в старинном медицинском трактате? Догадаться трудно. Тем более что это и не лекарство вовсе, а... каучук. Ему приписывали свойства, которыми он не обладал, и в то же время не замечали его уникальных качеств.

Когда Христофор Колумб в конце XV в. предпринял свое второе путешествие, он остановился у берегов острова Гаити в Тихом океане. Сойдя на берег, испанцы с удивлением увидели, как индейцы бросают друг другу какие-то предметы округлой формы. Диковинные шары хорошо подпрыгивали. Это казалось невероятным, поскольку они были твердыми.

Нетрудно догадаться, что индейские «шары» — предки нынешних резиновых мячей. Оказалось, аборигены делали их из сока местного дерева, которое они называли «гевея». Когда Колумб вернулся на родину, он привез несколько кусков странного материала. Особого интереса сувенир в то время не вызвал: внимание соотечественников было поглощено золотом и серебром. Современники Колумба попросту отвергли каучук.

Изобретение процесса вулканизации положило начало резиновой промышленности. Каучук находил все большее применение. Сырье собирали из дикорастущих бразильских деревьев. Некоторые бразильские магнаты так разбогатели, что пожертвовали деньги на возведение в центре джунглей Амазонки оперного театра, импортируя для него мрамор и... итальянского певца Карузо. ■

В 1823 г. шотландский химик и изобретатель Чарльз Макинтош подобрал подходящий растворитель — лигроин, представляющий собой фракцию нефти, богатую ароматическими соединениями. Он изобрел непромокаемую ткань, состоящую из двух слоев материи, соединенных раствором каучука, и наладил производство плащей, так называемых «макинтошей». Однако качество данных изделий было не очень высоким. От тепла они размягчались, становились липкими вследствие химической и физической природы гигантской молекулы каучука. В то время, однако, считали, что причиной клейкости каучука является содержащаяся в нем жидкость. Логичным казалось удалить ее. Но при нагревании каучук превращался в дурно пахнущую массу. ■

Бог Вулкан и резиновые сапоги. Американский изобретатель Чарльз Гудьир (1800—1860) внес коренное изменение в обработку каучука, решив, что в него нужно вводить осушающую добавку. Гудьир между 1831 и 1839 гг. систематически опробовал все известные ему вещества, поглощающие воду. Попытки были безуспешными, пока в один прекрасный день он по недосмотру не оставил в горячей печи смесь каучука, серы и оксида цинка. И что же? Клейкость исчезла, а каучук приобрел эластичность и стойкость, не зависящие от температуры.

Нелегко далось Гудьiru это открытие. Истратив на опыты все сбережения, он стал бедняком и был близок к отчаянию. Гудьир понимал важность своего открытия, однако пять лет утаивал изобретение, т.к. не мог найти предпринимателя, который пошел бы на риск.

Если в Нью-Хейвене (штат Коннектикут) спрашивали, как найти Гудьира, то слышали в ответ: «Если вы встретите человека в шапке, брюках, сюртуке, накидке, сделанных из резины, в резиновых сапогах и с резиновым кошельком без единого цента в нем, то это и будет Гудьир».

Это изобретение положило начало развитию резиновой промышленности. Поскольку жар и сера (главные факторы отверждения каучука) были атрибутами римского бога огня Вулкана, процесс называли вулканизацией. Данная операция является основой и современного способа получения резины. Каучуки и резины объединяют одним понятием «эластомеры», подчеркивая тем самым их основное свойство — высокую эластичность.

Вулканизация каучуков напоминает отверждение пластмасс, она придает каучуку прочность, стойкость к старению и деформациям, а также делает его менее пластичным. В химическом отношении эта реакция заключается в образовании поперечных связей, или мостиков, между молекулами каучука. ■

Победа профессора Лебедева. Благодаря своим свойствам резина завоевала всемирную популярность. Началась настоящая каучуковая лихорадка. Гевея, растение тропического пояса, не так уж доступна. Неужели нельзя создать синтетический материал, обладающий свойствами каучука? В разных странах проводились научные исследования по получению искусственного каучука. Первый каучукоподобный материал был создан в России учеными-химиками Николаем Николаевичем Мариуцей (1862—1896) и Иваном Лаврентьевичем Кондаковым (1857—1931) еще в конце XIX в. В 1916 г. на основе их работ в Германии было организовано производство синтетического каучука и выпущены первые автомобильные шины. Однако этот способ был очень дорог.

Исследования показали, что молекулы каучука являются длинными цепочками и состоят из изопрена $\text{CH}_3=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2=\text{CH}_3$. Химики пришли к

выводу, что если «сшивать» молекулы изопрена друг с другом, то должен получиться каучук.

Российский химик Сергей Васильевич Лебедев (1874—1934) в 1910 г. впервые получил образец синтетического бутадиенового каучука, имеющего состав $[-CH_2CH=CHCH_2-]_n$. Однако скорость процесса и выход бутадиена были невелики. Потребовалось много труда, опытов и научных исканий, пока ученому удалось подобрать катализатор, который значительно ускорял превращение этанола C_2H_5OH в бутадиен $CH_2=(CH_2)_2=CH_2$ и увеличивал выход этого продукта.

Пока Лебедев занимался своими опытами, прошло несколько лет. За это время многое изменилось. Началась и закончилась Первая мировая война. Пришли к власти большевики. А еще через несколько лет завершилась гражданская война, и страна приступила к восстановлению хозяйства, а для этого требовались металл, уголь и много каучука — сырья для производства резины. В России был объявлен конкурс на лучший способ получения дешевого каучука; в нем могли участвовать и иностранные ученые.

Лебедев, в то время профессор Военно-медицинской академии в Ленинграде (Санкт-Петербурге), продолжил свои опыты с бутадиеном. Для того чтобы добиться превращения газообразного бутадиена в твердое эластичное вещество каучук, Лебедев воспользовался катализатором — металлом натрием. В начале 1928 г., в срок, обусловленный конкурсом, Лебедев представил в Высший совет народного хозяйства два килограмма каучука, впервые созданного человеком.

Через два года в Ленинграде построили опытный завод для производства синтетического каучука по способу Лебедева. В конце 1930 г. был получен первый блок каучука. Стоил он сравнительно недорого и по свойствам успешно соперничал с натуральным.

За границей долго не верили в открытие Лебедева. Даже знаменитый американский изобретатель Томас-Алва Эдисон заявил: «Я не верю, что русским удалось получить синтетический каучук. Это сплошной вымысел». Бывает, что и великие люди ошибаются. Ошибся на этот раз и Эдисон.

На основе полученного каучука в 1932 г. Лебедев разработал методы получения резины и изготовления резинотехнических изделий.

Позже химики изобрели другие способы получения каучука, при которых этанол (этиловый спирт) не нужен.

Еще в 1926 г., почти одновременно с Лебедевым, другой ленинградский ученый — Борис Васильевич Бызов (1880—1934) предложил использовать в качестве исходного сырья нефть. Нужно было сначала получить из нее бутадиен, а потом переработать его в каучук.

Из-за технических сложностей эта задача в то время не была решена.

Есть несколько способов получения каучука. Согласно одному, из нефтяных газов выделяют этилен C_2H_4 , переводят его в этанол C_2H_5OH , а затем перерабатывают по способу Лебедева.

Согласно другому, нефтяные газы превращают в каучук без предварительного получения этанола. Этот способ был усовершенствован, и в каучук стали перерабатывать природный газ, который используется в обычных газовых плитах. Невозможно рассказать обо всем удивительном, что встречается в мире полимеров и каучуков. Как будет развиваться промышленность полимеров, покажет будущее.

Нужны дешевые сырье и способы получения материалов с заданными свойствами и, конечно, совершенно необходимо наладить переработку и утилизацию полученных веществ, чтобы планета по-прежнему оставалась такой же прекрасной и живой. ■

Те, кто создал науку химию — вначале алхимики, затем врачи и аптекари и, наконец, собственно химики — верили в свое предназначение и не щадили здоровья, а порой и жизни в стремлении открыть двери в неизведанное, получить новые вещества и материалы, необходимые людям. Химики, по существу, азартные охотники за необычными свойствами новых веществ, следопыты в мире химических реакций.

Сначала они теоретически определяют цель — нужные свойства неизвестного вещества, а затем начинают выследивать «добычу», планомерно проводить синтезы (получать это вещество), «загоняя зверя в капкан» по всем правилам. «Поймав» новое вещество, ученые передают его строителям, фармацевтам, агрономам, связистам, энергетикам, художникам...

В новом тысячелетии значение науки химии еще более возрастает. ■



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ

Периоды	ГРУППЫ								
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIБ	VIIIБ	
1	Н 1 1,007825 водород								
2	Li 3 6,941 литий	Be 4 9,01218 бериллий							
3	Na 11 22,98977 натрий	Mg 12 24,305 магний							
4	K 19 39,0983 калий	Ca 20 40,078 кальций	Sc 21 44,956 скандий	Ti 22 47,88 титан	V 23 50,94 ванадий	Cr 24 51,996 хром	Mn 25 54,94 марганец	Fe 26 55,85 железо	Co 27 58,93 кобальт
5	Rb 37 85,4678 рубидий	Sr 38 87,62 стронций	Y 39 88,9059 иттрий	Zr 40 91,224 цирконий	Nb 41 92,91 ниобий	Mo 42 95,94 молибден	Tc 43 [98] технеций	Ru 44 107,07 рутений	Rh 45 102,91 родий
6	Cs 55 132,9054 цезий	Ba 56 137,327 барий	57-71 La-Lu *	Hf 72 178,49 гафний	Ta 73 180,95 тантал	W 74 183,85 вольфрам	Re 75 186,21 рений	Os 76 190,2 осмий	Ir 77 192,22 иридий
7	Fr 87 [223] франций	Ra 88 [226] радий	89-103 Ac-Lr **	Rf 104 [261] резерфордий	Db 105 [262] дубний	Sg 106 [263] сиборгий	Bh 107 [264] борий	Hs 108 [267] хассий	Mt 109 [268] мейтнерий

Символ

Название

Н 1

1,007825

водород

Порядковый номер

Относительная атомная масса

Символ — Н 1 — Порядковый номер
Название — 1,007825 — Относительная
водород атомная масса

* Лантаноиды

La 57 138,9055 лантан	Ce 58 140,12 церий	Pr 59 140,91 празеодим	Nd 60 144,24 неодим	Pm 61 [145] прометий	Sm 62 150,36 самарий
-----------------------------	--------------------------	------------------------------	---------------------------	----------------------------	----------------------------

** Актиноиды

Ac 89 [227] актиний	Th 90 232,04 торий	Pa 91 [231] протактиний	U 92 238,03 уран	Np 93 [237] нептуний	Pu 94 [244] плутоний
---------------------------	--------------------------	-------------------------------	------------------------	----------------------------	----------------------------

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ЭЛЕМЕНТОВ

VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
								He 2 4,003 гелий
			B 5 10,81 бор	C 6 12,01 углерод	N 7 14,007 азот	O 8 15,999 кислород	F 9 18,998 фтор	Ne 10 20,18 неон
			Al 13 26,98 алюминий	Si 14 28,09 кремний	P 15 30,97 фосфор	S 16 32,066 сера	Cl 17 35,45 хлор	Ar 18 39,95 аргон
Ni 28 58,69 никель	Cu 29 63,55 медь	Zn 30 65,39 цинк	Ga 31 69,72 галлий	Ge 32 72,61 германий	As 33 74,92 мышьяк	Se 34 78,96 селен	Br 35 79,90 бром	Kr 36 83,80 криптон
Pd 46 106,42 палладий	Ag 47 107,87 серебро	Cd 48 112,41 кадмий	In 49 114,82 индий	Sn 50 118,71 олово	Sb 51 121,75 сурьма	Te 52 127,60 теллур	I 53 126,90 йод	Xe 54 131,29 ксенон
Pt 78 195,08 платина	Au 79 196,97 золото	Hg 80 200,59 ртуть	Tl 81 204,38 таллий	Pb 82 207,2 свинец	Bi 83 208,98 висмут	Po 84 [209] полоний	At 85 [210] астат	Rn 86 [222] радон
110 [271]	111 [272]	112 [...]	113	114 [289]	s-элементы p-элементы			
					d-элементы f-элементы			

Eu 63 151,97 европий	Gd 64 157,25 гадолиний	Tb 65 158,93 тербий	Dy 66 162,50 диспрозий	Ho 67 164,93 гольмий	Er 68 167,26 эрбий	Tm 69 168,93 тулий	Yb 70 173,04 иттербий	Lu 71 174,97 лютеций
----------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------	----------------------------	--------------------------	--------------------------	-----------------------------	----------------------------

Am 95 [243] америций	Cm 96 [247] кюри	Bk 97 [247] берклий	Cf 98 [251] калифорний	Es 99 [252] эйнштейний	Fm 100 [257] фермий	Md 101 [258] менделевий	No 102 [259] нобелий	Lr 103 [262] лоуренсий
----------------------------	------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	-------------------------------	----------------------------	------------------------------

БОЛЬШАЯ СЕРИЯ ЗНАНИЙ

Химия

Выпускающий редактор *О. Медведская*
Технический редактор *Н. Лисицына*
Внешнее оформление *Д. Шишко*
Корректор *О. Мещерякова, В. Фрадкина*

X46

Большая серия знаний. **Химия** / Коллектив авторов. — М.: ООО «ТД «Издательство Мир книги», «Русское энциклопедическое товарищество», 2006. — 128 с.: ил.

ББК 24

Подписано в печать 10.05.2006 г.
Формат 84x108¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Гарнитура «Ньютон».
Печ. л. 8.
Доп. тираж 40 000 экз.
Заказ № 0504891.

ООО «ТД «Издательство Мир книги»,
111024, Москва, ул. 2-я Кабельная, д. 2, стр. 6

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Ярославский полиграфкомбинат»
150049, Ярославль, ул. Свободы, 97



ХИМИЯ

Химия – это наука о веществах и законах,
которым подчиняются их превращения.
Те, кто создал эту науку, – вначале алхимики,
затем врачи и аптекари и, наконец,
собственно химики – не щадили сил и здоровья, а порой
и жизни в стремлении открыть двери в неизведанное,
получить новые вещества и материалы,
необходимые людям. Химический микрокосм вмещает
не меньше загадок, чем необъятный Макрокосм.
Кажется, что вещества живут своей особой жизнью,
таинственной и непостижимой.
Какова роль человека в этом мире?
Как достичь гармонии с окружающей природой?
Ответ на эти вопросы может дать химия.

